(Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.)

Beiträge zur chemischen Auffassung des Lösungsvorganges.

Inaugural-Dissertation,

welche nebst den beigefügten Thesen
mit Genehmigung der hohen Philosophischen Fakultät
der Königl. Universität Breslau
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
am Mittwoch den 31. Juli 1901, Mittags 12 Uhr
in der Aula Leopoldina
öffentlich verteidigen wird

Ferencz Jüttner.

Opponenten:
Herr Dr. phil. **Karl Drucker**
Assistent am chemischen Institut der Universität Breslau.
Herr Dr. phil. **Otto Sackur.**

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1901.

Sonder-Abdruck aus:
Zeitschrift für physikalische Chemie. XXXVIII. Bd. 1. Heft.

Meiner geliebten Mutter

und

dem Andenken meines Vaters

gewidmet.

Das Experimentelle in vorliegender Arbeit wurde im Sommer-Semester 1900 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. **Ladenburg**

und

Herrn Professor Dr. **Abegg**

für das mir während meiner Breslauer Studienzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse, und letzterem noch ganz besonders für seine Anregung zu nachfolgender Arbeit und seine bereitwillige Unterstützung bei ihrer Ausführung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0023

Die Auflösung eines Körpers in einem Lösungsmittel wird meist als ein rein physikalischer Prozess angesehen. Diese Auffassung reicht zwar im allgemeinen aus; doch liegt ihre Begründung nur darin, dass die bei dem Vorgange besonders in die Augen fallenden Erscheinungen ihr nicht widersprechen. Mehr für sich hat vielleicht die Auffassung, dass die Lösung in der wenigstens partiellen Verbindung des sich lösenden Körpers mit dem Lösungsmittel bestehe. Eine solche „Hydratation" im weiteren Sinne schliesst durchaus keine Unmöglichkeiten in sich. Allerdings die gewöhnlichen (osmotischen) Methoden, den Molekularzustand einer Lösung zu untersuchen, geben, da sie nur die Zahl der gelösten Moleküle feststellen, keinen Anhalt, ob diese etwa alle oder zum Teil Moleküle des Lösungsmittels addiert haben[1]). Doch kann in gewissen komplizierteren Fällen die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zur Entscheidung dienen. Dies ist der Fall bei der Erklärung der Eigenheiten der Auflösung von Äther in Salzsäure. Diese soll im ersten Teil der folgenden Arbeit unter den entwickelten Gesichtspunkten betrachtet werden. Auf die chemische Natur der Auflösung deutet auch die bei ihr immer, ausser in singulären Punkten, zu beobachtende Wärmetönung. Das Auftreten einer solchen erweist sich nämlich allgemein als Kriterium dafür, dass sich bei der betrachteten Erscheinung ein chemischer Vorgang abspielt. Nun wird nach dem Massenwirkungsgesetz aber auch das Zufügen von Lösungsmittel zur Lösung eine Verschiebung des Gleichgewichts in ihr zur Folge haben und daher von einer Wärmetönung, der Verdünnungswärme, begleitet sein müssen. Praktisch ist die Existenz einer solchen wohl bekannt. Da nun die Verdünnungswärme sich theoretisch durch die sogen. Kirchhoffsche Gleichung ausdrückt, so müssen sich daher auch bei ihrer Anwendung von Null verschiedene Verdünnungswärmen berechnen lassen. Da die

[1]) Vergl. Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.) S. 262, sowie S. 430.

erwähnte Gleichung, die also hier sich in qualitativer Hinsicht als Folgerung der chemischen Lösungsauffassung darstellt, sehr oft angegriffen und erst an einem Salz einmal bestätigt worden ist, so sollen im zweiten Teile dieser Arbeit für eine grössere Zahl Beispiele die Verdünnungswärmen ermittelt und damit dargethan werden, dass auch theoretisch — im Einklange mit der Erfahrung — den Lösungen solche Wärmetönungen, und zwar in der von Kirchhoff angegebenen Weise, zukommen.

I.

Über die chemischen Vorgänge in dem System: Äther—Wasser—Chlorwasserstoff.

Die Additionsprodukte chemischer, speziell organischer Körper, pflegen im allgemeinen ein besonderes Interesse zu erwecken; denn in ihnen kommen die feineren Kräfte, die zwischen Atomen und Atomkomplexen walten, zum Ausdruck, nicht mehr die gewöhnlichen Valenzen, deren Theorie wohl jetzt in der Hauptsache feste Grundlagen besitzt und hinsichtlich einzelner Elemente auch bereits sehr kunstvoll ausgebaut worden ist. Aus dem Studium derjenigen Kräfte, die die Molekularverbindungen zusammenhalten, dürfte dann in der Folgezeit eine immer deutlichere Anschauung des Wesens der Valenzen überhaupt entspringen. Da es daher wünschenswert erscheint, dass die Kenntnis von Verbindungen solcher Art immer weiter ausgeführt wird, so soll hier dazu ein Beitrag geliefert werden: das Folgende wird ein bisher noch nicht festgestelltes Additionsprodukt des Äthyläthers behandeln.

Sieht man im „Lehrbuch der organischen Chemie“ von Beilstein und in den „Ergänzungsheften“ dazu die Additionsverbindungen des Äthers durch, so bemerkt man, dass die Reihe derselben nur wenig ausgedehnt ist, und ausserdem fallen einige unter ihnen sofort als unhaltbar weg. So wird man über das von Tanret[1]) beobachtete Hydrat, $C_4H_{10}O + 2H_2O$, das als fester Anflug beim Filtrieren einer ätherischen Lösung entsteht, und nur unter $-3{\cdot}5^0$ existiert, sofort das richtige Urteil gewinnen, wenn man berücksichtigt, dass nach Nernst[2]) eine gesättigte wässerige Lösung von Äther bei $-3{\cdot}85^0$ gefriert. Bei dieser Temperatur scheidet

[1]) Bull. de la soc. chim. **30**, 505.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 29.

sich also Eis und wegen der Sättigung an Äther auch gleichzeitig dieser in reinem Zustande aus. Dies konstant zusammengesetzte Gemisch von Eis und Äther, eine Art Kryohydrat von festem „Schmelzpunkt", ist es offenbar, welches Tanret als eine chemische Verbindung aufgefasst und hingestellt hat. Ähnlich steht es mit einer Verbindung, die nach Hempel und Seidel[1]) beim Zusammenbringen wasserhaltigen Äthers mit fester Kohlensäure entsteht, etwa von der Formel: $C_4H_{10}O + CO_2 + 4H_2O$; von ihr geben die Autoren selbst an, dass sie eine wechselnde Zusammensetzung besitzt, was doch ihre Natur als chemisches Individuum ohne weiteres aufhebt.

Einwandsfrei scheint vor allem die Existenz eines Tribromids: $C_4H_{10}O.Br_3$, zu sein, sowie die eines Hydrojodids. Von Säureadditionsprodukten ist überhaupt nur dieses letztere angegeben; es ist von Messinger und Engels[2]) aufgefunden worden und besitzt auf Grund der Analyse die Formel: $2C_4H_{10}O + HJ$; es entsteht beim Übergiessen von PH_4J mit wasserhaltigem Äther. In ihrer Originalmitteilung geben die genannten Autoren noch an, auch ein Hydrobromid dargestellt zu haben, das allerdings nicht analysiert wurde, doch wegen seiner ganz analogen Eigenschaften wohl auch eine analoge Formel besitzt. Über die Existenz eines Chlorwasserstoffadditionsproduktes des Äthyläthers fehlt in der Litteratur jede Angabe. Trotzdem kann man die Möglichkeit eines solchen Körpers kaum in Abrede stellen, da ja das entsprechende Methylätherderivat, $(CH_3)_2O.HCl$, die sogen. Friedelsche Verbindung[3]), wohlbekannt ist. Festeren Boden bekommt aber diese Erwägung durch Versuche von Julius Schuncke[4]) über die Löslichkeit von Chlorwasserstoff in reinem Äther und von Äther in wässeriger Salzsäure, die, bereits im Jahre 1878 unter Leitung Lothar Meyers angestellt, noch der Erklärung harren und dieselbe durch Annahme eines Ätherhydrochlorids finden können. Herr Prof. Abegg regte mich dazu an, vom modernen Standpunkte aus die Theorie der interessanten experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit auszuführen, was ich im folgenden versuchen möchte. Gleichzeitig benutze ich die Gelegenheit, Herrn Prof. Abegg für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir mit seiner Kritik hierbei zur Seite stand, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Schuncke fand, dass die Löslichkeit des Äthers im Wasser beträchtlich steigt, wenn dieses Chlorwasserstoff enthält, und zwar nimmt

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2999. [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**. 327.
[3]) Bull. de la soc. chim. **24**, 160. 241. [4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 331.

diese Anomalie mit dem Gehalte des Wassers an Salzsäuregas rapide zu. Allerdings war diese Erscheinung bereits qualitativ bekannt, und Draper[1]) gab schon ein Jahr früher als Schuncke einige zahlenmässige Daten. Dieser untersuchte nun aber die eintretenden Veränderungen der Ätherlöslichkeit quantitativ in planmässiger und sehr eingehender Weise, indem er die Konzentration der Salzsäure, in der der Äther gelöst wurde, und ebenso die Temperatur des Versuches variierte. Was die Bedeutung der in Rede stehenden Erscheinung betrifft, so erklärten Draper sowohl als Schuncke dieselbe als einen einfachen Lösungsvorgang; als „Beweis" hierfür geben sie an, dass man durch Destillieren sowohl wie durch Schütteln mit viel Wasser einer Lösung von Äther in Salzsäure allen Überschuss an jenem entziehen kann. Doch ist dieser experimentelle Befund ebenso erklärbar, wenn ein Teil des Äthers von der Salzsäure chemisch gebunden wurde, was natürlich eine Steigerung der Gesamtlöslichkeit des Äthers zur Folge haben müsste. Denn die Anwendung des damals allerdings noch wenig bekannten Massenwirkungsgesetzes auf die Destillation der Verbindung, welche sich im Dissociationsgleichgewicht mit Chlorwasserstoff und Äther befindet, ergiebt, dass in dem Masse, wie der leichtflüchtige Äther fortdampft, er sich aus der Verbindung neu abspalten muss, bis diese völlig zersetzt ist. Die Vorgänge hier sind ganz analog z. B. denjenigen, welche sich bei Destillation einer wässerigen Eisenchloridlösung abspielen. In dieser befindet sich infolge Hydrolyse das $FeCl_3$ im Gleichgewicht mit $Fe(OH)_3$ und HCl; der leichtflüchtige Chlorwasserstoff geht über und bewirkt hierdurch seine fortdauernde Regenerierung aus dem Eisenchlorid. Was weiter die beobachtete Bildung einer Ätherphase beim Verdünnen betrifft, so ist auch dies mittels des Massenwirkungsgesetzes völlig verständlich, da das Gleichgewicht eines chemischen Systems eben im allgemeinen vom Volum desselben abhängig ist. Rein physikalisch erklären zu wollen, dass die Löslichkeit des Äthers infolge der Veränderung des Lösungsmittels Wasser, die dasselbe durch den Chlorwasserstoffzusatz erfährt, erhöht wird, erscheint aber aus anderem Grunde wenig aussichtsvoll. Nach den Untersuchungen von V. Rothmund[2]) u. a. wirkt nämlich eine Veränderung des Lösungsmittels durch Zusatz von Elektrolyten wohl immer in entgegengesetzter Richtung, d. h. die Löslichkeit erniedrigend. Ja, Draper fand, das Äther in konzentrierter $CaCl_2$-Lösung fast ganz unlöslich ist. Da derselbe nun aber durch konzentrierte Salzsäure aus seiner wässerigen durchaus nicht „ausgesalzen"

---

[1]) Chem News 2. März 1877. [2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 401.

werden kann, und da die obigen Gegenbeweise sich als nicht stichhaltig erwiesen, ist es wohl vorteilhaft, einen chemischen Vorgang in der Lösung in Erwägung zu ziehen. Um über diesen näheres zu erfahren oder im anderen Falle für die Annahme eines physikalischen Prozesses Anhaltspunkte zu gewinnen, stellte ich in Anlehnung an Schuncke folgenden Versuch an. Es wurde trocknes Chlorwasserstoffgas in zwei in Eis stehende Kölbchen mit Äther, resp. Wasser eingeleitet, bis Sättigung eingetreten war. Dann enthält das Wasser dem Gewichte nach 45·2% *HCl*, der Äther nach Schunckes Messung 35·6% *HCl*; es wird also *HCl* — und dies gilt für jede Temperatur — von Äther fast so stark absorbiert wie von Wasser. Giesst man dann diese beiden gesättigten Lösungen, die sich in Bezug auf Chlorwasserstoffgas im Gleichgewicht befinden, d. h. denselben Druck von einer Atmosphäre ausüben, ineinander, so entsteht eine äusserst heftige Entwickelung von Salzsäuredämpfen unter Aufwallen und Erhitzung; gleichzeitig vereinten sich die beiden Flüssigkeiten zu einer einzigen Phase. Wegen dieses letzteren störenden Umstandes werde dieser Versuch sofort mit einem anderen ähnlichen Schunckes kombiniert, der sich auf weniger konzentrierte Lösungen bezieht. Wenn Äther im Überschuss mit wässeriger Salzsäure anhaltend geschüttelt wurde, so ist die Menge *HCl*, die er aufzunehmen vermag, nur äusserst gering. Schuncke fand, dass Salzsäure von 31·61% *HCl* dem Äther nur einen Gehalt von 0·236% *HCl* verlieh, 20·00%-ige Säure nur einen Gehalt von 0·055%, und beim Schütteln mit einer 10%-igen Säure war in dem obenstehenden Äther der Chlorwasserstoff überhaupt nicht mehr quantitativ bestimmbar. Entsprechend enthielt der bei dem obenerwähnten Schütteln einer Salzsäureätherlösung mit Wasser abgeschiedene Äther eine geringe Menge *HCl*.

Überblickt man nun die geschilderten Versuche, so sieht man, dass sich das System Äther = Wasser = Chlorwasserstoff hinsichtlich seines letzten Bestandteils sehr auffällig verhält. Nach den angeführten Schunckeschen Angaben stellt sich der Verteilungskoëffizient des analytisch zu findenden Chlorwasserstoffs in Bezug auf Äther zu Wasser mit Benutzung der betreffenden spezifischen Gewichte folgendermassen:

$$\text{bei } 20\%\text{-iger Salzsäure: } \frac{0{\cdot}055}{0{\cdot}72} \cdot \frac{1{\cdot}1}{20} = 0{\cdot}004$$

$$\text{„ } 31 \text{ „ „ } \frac{0{\cdot}236}{0{\cdot}72} \cdot \frac{1{\cdot}16}{31{\cdot}6} = 0{\cdot}012.$$

Das Steigen des Verteilungskoëffizienten mit zunehmender Konzentration der Salzsäure wird hierbei zum Teil auf die Zunahme des ungespalte-

nen Anteils des Chlorwasserstoffs im Wasser zu setzen sein, der streng statt der Gesamtkonzentration desselben zu setzen wäre; doch kann diese Variierung des Koëffizienten bei Übergang zu noch konzentrierterer Salzsäure sich nicht sehr merklich machen, weil die Dissociation hier ja überhaupt schon sehr klein ist. Daher kann man behaupten, dass bei Anwendung sehr konzentrierter Salzsäure, die also wenig ionisiert ist, der in Rede stehende Verteilungskoëffizient von der Grössenordnung 10^{-2} ist. Derselbe Wert müsste sich für ihn ergeben, wenn man ihn als Quotienten der Löslichkeiten des Chlorwasserstoffs im Äther und Wasser berechnet; dann findet man aber nach obigem für 0° z. B. $\frac{35{\cdot}6}{0{\cdot}736} \cdot \frac{1{\cdot}23}{45{\cdot}2} = 1{\cdot}3$, also eine Zahl von hundertfachem Betrage der thatsächlich geltenden. Damit stimmt dann ohne weiteres die heftige Entwickelung von Chlorwasserstoff beim Zusammengiessen von an ihm gesättigten Äther und Wasser, die zur Einstellung des wirklichen Gleichgewichts die überschüssige Salzsäure beseitigt. An dieser Stelle ist es wohl nun völlig klar, dass die Annahme nur physikalischer Vorgänge nicht im entferntesten die Erscheinungen in dem betrachteten System erklären kann. Die Sachlage stellt sich folgendermassen dar. Eine sehr kleine Konzentration des durch Titration festgestellten Chlorwasserstoffs genügt im Äther, um einer hohen in der Wasserphase das Gleichgewicht zu halten. Wenn also bei Abwesenheit der letzteren Phase der Äther in so ausserordentlicher Menge Chlorwasserstoff aufzunehmen vermag, so kann, da der Sättigungsdampfdruck desselben sehr bald erreicht ist, der übrige Anteil desselben nicht mehr als solcher vorhanden sein; er muss sich in eine andere Molekülgattung umgewandelt haben. Diese braucht nun nicht mit der Wasserphase im Verteilungsgleichgewicht zu sein, und ist es auch wirklich nicht. Denn schichtet man wasserfreien Äther, der reich an Chlorwasserstoff ist, neben Wasser, so geht die neue Molekülgattung in die letztere Phase zum grössten Teile über; denn nach Schuncke enthält ja der Äther nach dem Schütteln viel weniger titrierbare Salzsäure als vorher. Gleichzeitig aber — und dies wirft ein helles Licht auf die Art der Veränderung der Chlorwasserstoffmoleküle im Äther — geht noch ausser der durch seine Löslichkeit geforderten Menge Äther in die Wasserschicht; die Gesamtlöslichkeit des Äthers wächst. Diese gleichzeitige Auswanderung von Chlorwasserstoff und Äther aus der eigenen in die fremde Wasserphase ist nun ganz ungezwungen durch die Annahme erklärbar, dass der Chlorwasserstoff im Äther mit diesem in Reaktion getreten ist, und das so gebildete Ätherhydrochlorid die

gesuchte neue Molekülart ist, in die die Chlorwasserstoffmoleküle aufgenommen worden sind. Das Ätherhydrochlorid besitzt dann die Eigenschaft, sich zwischen Äther und Wasser stark zu Gunsten des letzteren zu verteilen und trägt daher thatsächlich gleichzeitig Chlorwasserstoff und Äther in die wässerige Phase. Mittels der soeben ausgesprochenen Vorstellungen lassen sich nun auch die Verhältnisse in der Phasenbildung völlig erklären. Anfangs, wenn Äther und Wasser noch sehr verschiedene Medien darstellen, halten sie sich in zwei Schichten getrennt. Bei fortgesetztem Einleiten von Chlorwasserstoff in ihre Berührungsfläche nähern sie sich einander in ihrer Beschaffenheit: die Salzsäure geht auch in den Äther, was durch massenhafte Bildung der Verbindung ermöglicht wird. Wenn schliesslich auch der Äther zum grossen Teil in die Verbindung verwandelt ist, die im Wasser bereits sehr stark vorherrscht, so tritt — nach Schuncke bei einem Gehalt beider Phasen von ca. 20 % *HCl* — wegen der Annäherung ihrer Zusammensetzung Mischbarkeit ein. Alle diese Erscheinungen, die sich mit Leichtigkeit aus den oben entwickelten Anschauungen von der Sachlage ergeben, sind von Schuncke realisiert und bestätigt worden.

Es seien nun die ermittelten Gesichtspunkte noch einmal zusammengestellt:

a. Der Verteilungskoëffizient des titrierbaren Chlorwasserstoffs für Äther zu Wasser extrapoliert sich bei Anwendung sehr konzentrierter Salzsäure zu 10^{-2}.

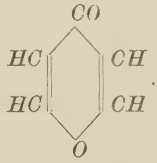
b. Salzsäuregas giebt beim Einleiten in Äther mit diesem eine chemische Verbindung, ein Ätherhydrochlorid.

c. Der Verteilungskoëffizient des Ätherhydrochlorids zwischen Äther und Wasser liegt sehr zu Gunsten des letzteren.

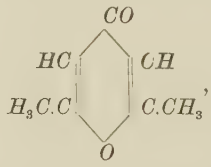
Um den Verteilungskoëffizienten des Chlorwasserstoffs als eigentliches „*HCl*“, ferner den des Ätherhydrochlorids zahlenmässig aufzufinden, müsste man ihre wahren Konzentrationen in beiden Phasen kennen. Für die wässerige lassen sich, wie man später sehen wird, die Daten beider Stoffe beibringen; für die Ätherschicht bleibt nur die schätzungsweise Annahme übrig, dass in ihr die Verbindung wenig dissociiert ist, dass von der titrierten Salzsäure also der weitaus grössere Teil auf Rechnung des Hydrochlorids, der kleinere auf die des eigentlichen Chlorwasserstoffs zu setzen ist. Das Verteilungsverhältnis des letzteren wird sich dann noch viel kleiner als nach a. ergeben, was ja durchaus nichts Unwahrscheinliches an sich hat.

Die unter b. und c. fixierten Behauptungen lassen sich, obwohl sie an sich schon viel Sicherheit besitzen, nachträglich noch durch Hinweis

auf Analoga alles Befremdenden berauben. Die schon eingangs erwähnten Ätherverbindungen, das Hydrobromid und das Hydrojodid, entstehen nach Messinger und Engels in ganz ähnlicher Weise wie das Hydrochlorid, nämlich durch Einleiten von HBr in Äther, resp. durch Einwirkung von PH_4J auf feuchten Äther, dessen Wassergehalt eben HJ frei macht; beide Additionsprodukte scheiden sich hierbei als wenig lösliche Öle aus ihm ab. Diese geringe Löslichkeit in einem organischen Lösungsmittel, dem Äther, besitzt ebenfalls bei der Cl-haltigen Substanz ihr Gegenstück, nämlich in der Verteilung zu Ungunsten desselben bei Anschichtung einer Wasserphase. Hierin und in der starken Wasserlöslichkeit des Hydrochlorids verrät sich der salzartige Charakter dieser Verbindungen. Sie haben grosse Ähnlichkeit mit noch nicht lange bekannten Derivaten des Pyrons:



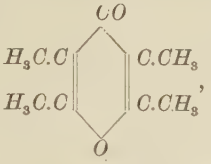
Durch Methylierung desselben erhält man Substanzen, die sämtlich mit Säuren gut definierte Additionsprodukte zu bilden vermögen, obwohl sie keines der basenbildenden Elemente N, P, S etc. in sich enthalten; charakteristisch ist ihnen nur ihr an der Ringbildung beteiligtes Sauerstoffatom. Am interessantesten ist das Dimethylpyron:



welches J. N. Collie und Th. Tickle[1]) untersuchten. Dasselbe bildet einfach durch Zusammenbringen mit wässeriger Salzsäure, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Salpetersäure etc. und Abdampfen schön krystallisierende Additionsverbindungen, wie $C_7H_8O_2 . HCl + 2H_2O$ u. a. In Lösung sind diese „Salze“ wegen der schwachen Basizität des Dimethylpyrons stark dissociiert, so dass sie in diesem Zustande einfach wie ein Gemisch von Dimethylpyron und Salzsäure reagieren: die Lösung ist daher stark sauer und die Salzsäure in ihr durch Titrieren mittels Alkali vollständig bestimmbar, indem die Verbindung hierbei fortdauernd weiter zerfällt; Chloroform nimmt andererseits beim Ausschütteln das

[1]) Transact. of the Chem. Soc. 1899, 710.

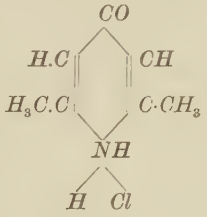
Dimethylpyron heraus. In grosser Verdünnung ist, wie die Bestimmung der Leitfähigkeit zeigt, die Dissociation vollständig. Wie man bemerkt, finden sich hier alle Eigenschaften wieder, die vorhin als der Lösung von Ätherhydrochlorid in wässeriger Salzsäure eigentümlich dargelegt wurden. Das Tetramethylpyron:

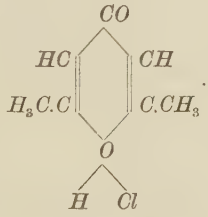


welches J. N. Collie und B. D. Steele[1]) darstellten, ist weit schwächer basisch als die Dimethylverbindung. Um Strukturformeln für die besprochenen Salze aufzustellen, nimmt Collie an, dass der Sauerstoff ausser seinen zwei Valenzen unter günstigen Umständen noch zwei andere schwächere entfalten kann, analog wie dies von dem zweiwertigen Schwefel ja auch bekannt ist; man denke an:

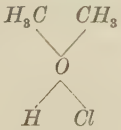
$$(C_2H_5)_2{=}S{=}O \text{ und } (C_2H_5)_2{=}O{=}O.$$

Dann wäre ganz analog der Formel des Dimethylpyridinhydrochlorids die des Dimethylpyronhydrochlorids zu schreiben:





Solche Salze, in denen also vierwertiger Sauerstoff das basenbildende Element ist, fasst Collie als diejenigen eines substituierten hypothetischen Oxoniumhydroxyds, OH_3OH, auf, das dem hypothetischen Sulfoniumhydroxyd SH_3OH ganz analog, aber auch dem NH_4OH, PH_4OH, SH_2OH sehr ähnlich wäre, in denen überall das charakteristische Element höchstwertig ist. Nun besitzen auch die Äther ein Sauerstoffatom innerhalb einer Kohlenstoffkette, ähnlich wie dieses bei den Pyronen der Fall ist; es ist daher sehr wohl möglich, dass sie ebenfalls als Oxoniumbasen in der geschilderten Weise fungieren können. Die Existenz des Methylätherhydrochlorids, das schon Friedel:



[1]) Transact. of the Chem. Soc. 1900, 961.

schrieb, sowie die des Äthylätherhydrojodids und -hydrobromids bestätigen diese Annahme, und so ist es dann ganz einleuchtend, dass auch gegen Salzsäure und vielleicht auch andere starke Säuren der Äther seine basische Natur geltend macht.

Dass bei der Bildung des Ätherhydrochlorids die Ionisation keine Rolle spielt, geht unzweideutig aus den Leitfähigkeitsbestimmungen von Chlorwasserstoff in Äther hervor, die von S. Kablukoff[1]) vorliegen, und war ja bei der geringen dissociierenden Kraft des Äthers zu erwarten. Es wurde nämlich die molekulare Leitfähigkeit μ bei der Verdünnung v in Litern bei 25° in *Hg.E* bestimmt zu:

v	μ
0·88	$60{\cdot}7 . 10^{-6}$
1·22	41·9
3·52	39·0

Aus der Kleinheit von μ folgt ohne weiteres, dass sich nur Spuren von Ionen in der ätherischen Lösung befinden, die jedenfalls gegenüber der Menge des Hydrochlorids und des Chlorwasserstoffs nicht in Betracht kommen.

Kehren wir nun zu dem Ausgangspunkt unserer Erörterungen wieder zurück, der Löslichkeitserhöhung des Äthers, und untersuchen wir diesen einfachsten Fall, wo nämlich der Äther gar keinen Chlorwasserstoff enthält und mit wässeriger Salzsäure geschüttelt wird. Da das Ätherhydrochlorid auch in wässeriger Lösung existiert — wenn auch im Dissociationszustande —, so wird es sich sofort mittels des in Wasser gelösten Äthers in bestimmter Menge bilden und den entsprechenden sehr kleinen Bruchteil in den Äther senden. Aus diesem muss sich gleichzeitig die im Wasser verbrauchte Menge ergänzen, und so kommt die Erhöhung der Löslichkeit des Äthers zustande, die wir erklären wollten. Die Richtigkeit der in der ganzen vorhergehenden Entwickelung dargelegten Anschauungen muss sich jetzt dadurch erweisen, dass die Konzentration des eigentlichen Chlorwasserstoffs und die der Ätherverbindung bei Zugrundelegung der richtigen Reaktionsgleichung eine Massenwirkungsgesetzkonstante ergeben, wie das bei der Friedelschen Verbindung[2]), die auch immer in ziemlich hohem Grade dissociiert ist, der Fall ist.

Eine solche rechnerische Behandlung der Schunckeschen Versuche wird aber aus verschiedenen Gründen nur wenig genaue Resultate liefern können. Erstlich wurde nämlich die Temperatur bei An-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**. 429.

[2]) Wegscheider, Monatshefte **20**, 320.

stellung der Experimente nur auf 0·2° konstant gehalten; bei der starken Abhängigkeit der Ätherlöslichkeit von derselben bewirkt dies oft einen Fehler von ½ bis 1 %. Ferner sind zur Umrechnung von Gewichts- auf Volumkonzentration die Daten nur auf ½ % ca. genau gegeben. Doch sind diese beiden Fehlerquellen noch ohne grosse Bedeutung. Misslicher ist es, dass man von der Konzentration der Salzsäure im Wasser zu der des ungespaltenen Anteils derselben übergehen muss; die Arrheniussche Formel für den Dissociationsgrad eines binären Elektrolyten $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$ liefert aber wahrscheinlich, wie Jahn[1]) dies schon für verdünnte Lösungen starker Elektrolyte behauptet, für konzentrierte nur Näherungswerte. Die Abhängigkeit des α von der Temperatur wurde daher, zumal sie auch ganz geringfügig ist, ganz vernachlässigt. Leider mussten die wässerigen Lösungen von Chlorwasserstoff sehr konzentriert, d. h. mindestens normal, genommen werden, weil sonst die Löslichkeitserhöhung des Äthers gar nicht bemerkbar ist. Die Anwendung so hoher Konzentrationen bewirkt nun aber, dass ausser der Dissociationsformel das Massenwirkungsgesetz auch nur angenähert gilt. Am meisten stört aber der Umstand, dass die eigentliche Löslichkeit des reinen Äthers, wenn man von der chemischen Löslichkeitserhöhung durch Salzbildung absieht, in salzsäurehaltigem Wasser auf rein physikalischem Wege verändert, d. h. erniedrigt wird, wovon bereits früher die Rede war. V. Rothmund[2]) besonders hat diese Erscheinung nun zwar systematisch studiert, aber nur in verdünnten Lösungen. Die von ihm gefundene Gesetzmässigkeit ist aber selbst hier für uns nicht anwendbar, da in sie eine völlig individuelle Konstante eingeht, die in dem betrachteten Fall ganz unbekannt ist. Daher soll diese Störung im folgenden ausser Acht gelassen, d. h. sie soll als sehr klein angesehen werden. Diese Annahme besitzt freilich nur hypothetische Geltung und lässt sich nur durch den Erfolg bestätigen; doch verlangt sie durchaus nicht etwas ganz Unwahrscheinliches, da z. B. konzentrierte Lithium- oder Baryumnitratlösungen thatsächlich die meisten Körper in genau demselben Masse lösen wie reines Wasser. Die nach einer bekannten Nernstschen Formel berechenbare Löslichkeitserniedrigung des Äthers, die daher rühren würde, dass die Ätherphase Chlorwasserstoff und Hydrochlorid enthält, kommt nicht in Betracht, da beide Substanzen ja im Wasser in weit höherer Konzentration vorhanden sind.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 574.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 401.

Aus den Messungen Schunckes einwandsfrei die Formel des gebildeten Additionsproduktes von Äther und Salzsäure ausrechnen zu wollen, dürfte aus den angegebenen Gründen schwierig sein. Es soll daher umgekehrt geprüft werden, ob eine Formel analog derjenigen des Hydrojodids: $(C_4H_{10}O)_2 . HJ$, die durch Analyse festgestellt werden konnte, also $(C_4H_{10}O)_2 . HCl$ den Schunckeschen Daten Genüge leistet. Hier müsste offenbar der Quotient:

$$\frac{[Ae_2 . HCl]}{[Ae]^2 . [HCl]} \quad \text{oder auch:} \quad \frac{[Ae_2 . HCl]}{[HCl]},$$

wo die Umklammerung eines Körpers seine Konzentration bezeichnet, konstant sein. Die Löslichkeitszunahme, d. h. die Konzentration der Verbindung, wächst aber viel stärker als diejenige der Salzsäure, wie schon ein Blick auf die Schunckeschen Kurven[1]) hierfür zeigt. Daher muss die Formel etwas modifiziert, nämlich verdoppelt werden, damit sie Aussicht auf Anwendbarkeit bekommt. Hierdurch gerät man durchaus nicht in Widerspruch mit der Formel des Hydrojodids, da ja die organische Elementaranalyse über die Molekulargrösse nichts aussagt, d. h. unter den Vielfachen einer Formel nicht entscheiden kann.

Es sind nun die in einer für unseren Zweck sehr ungeeigneten Weise dargestellten Messungen Schunckes umgerechnet worden. c bedeutet die Konzentration der gesamten in der wässerigen Phase (als HCl, H', Cl', $Ae_4(HCl)_2$) enthaltenen Salzsäure, l die hierzu gehörige Löslichkeit des Äthers bei der Versuchstemperatur und l_0 dieselbe in reinem Wasser derselben Temperatur, alles in g-Molekülen pro Liter gemessen. $l - l_0 = \lambda$ stellt dann die Löslichkeitserhöhung des Äthers dar. $\beta = 1 - \alpha$ bedeutet den zu der eigentlichen Salzsäurekonzentration gehörigen ungespaltenen Anteil derselben, bezogen auf ein g-Molekül. Zu der Reaktionsgleichung:

$$Ae_4(HCl)_2 = 4\,Ae + 2\,HCl$$

gehören dann in derselben Reihenfolge der Stoffe die Konzentrationen:

$$\frac{\lambda}{4} \qquad l_0 \qquad \left(c - \frac{\lambda}{2}\right)\beta,$$

also die Massenwirkungsgesetzgleichung:

$$\frac{\left[\left(c - \frac{\lambda}{2}\right)\beta\right]^2 . l_0^4}{\frac{\lambda}{4}} = k,$$

wo k konstant ist; oder, wenn man auch l_0, wie beabsichtigt, als kon-

[1]) Loc. cit. S. 343.

stant annimmt:

$$\frac{\left[\left(c-\frac{\lambda}{2}\right)\beta\right]^2}{\lambda}=\frac{k}{4\,l_0^4}=K,$$

wo K dann auch eine Konstante bedeutet.

Jetzt sei noch gezeigt, wie die Konstanz von K durch einen Fehler von λ gestört wird. Aus:

$$K=\frac{\left[\left(c-\frac{\lambda}{2}\right)\beta\right]^2}{\lambda}$$

folgt durch logarithmisches Differenzieren, wenn man c und β von λ unabhängig annimmt, was näherungsweise richtig ist:

$$\frac{dK}{K}=-\frac{d\lambda}{\lambda}\left(1+\frac{\lambda}{c-\frac{\lambda}{2}}\right).$$

Der relative Fehler von K ist also immer grösser als derjenige von λ, und zwar in steigendem Masse bei den grösseren λ. Doch haben diese wieder an sich einen kleineren relativen Fehler, wofern man l_0 als unverändert ansieht. Bei den kleineren Werten von λ wird ihr relativer Fehler zwar durch die Multiplikation nicht sehr erhöht; er ist aber dann an sich sehr gross. Man wird daher, wie ein Einsetzen von Zahlenwerten in $\frac{dK}{K}$ noch deutlicher macht, unter der Konstanz von K nur ein Einhalten der Grössenordnung erwarten dürfen.

Im folgenden soll jetzt das Zahlenmaterial mitgeteilt werden. Die erste Tabelle enthält die zu den folgenden Berechnungen nötigen spezifischen Gewichte des Äthers bei verschiedenen Temperaturen, die vermittelst des von Kopp und Pierre angegebenen Ausdehnungskoëffizienten ermittelt wurden. In der zweiten Tabelle findet man die Löslichkeiten des Äthers in reinem Wasser in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, und zwar nicht die direkt von Schuncke gefundenen Werte, sondern durch graphische Ausgleichung unter Berücksichtigung der sehr gut mit ihnen übereinstimmenden Messungen von Tolloczko[1]) erhaltene Zahlen. Die dritte Tabelle enthält die Hauptversuche Schunckes über die Löslichkeit von Äther in Salzsäure und die Berechnung von K.

I. Spezifische Gewichte des Äthers bei verschiedenen Temperaturen.

$t°$	s
26°	0·707
20	0·714
15	0·719

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 389.

t	s
6	0·729
0	0·736
— 6	0·743

II. Löslichkeit des Äthers in reinem Wasser bei verschiedenen Temp.

t^0	l_0
26°	0·810[1])
20	0·926[2])
15	1·042[3])
6	1·283
0	1·445
— 6	1·610[4])

III. Löslichkeit des Äthers in Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen und Berechnung von $K = \frac{\left[\left(c - \frac{\lambda}{2}\right)\beta\right]^2}{\lambda}$.

$t = 26°$; $l_0 = 0·810$.

c	λ	$c - \frac{\lambda}{2}$	β[5])	K
0·938	0·010	0·933	0·207	3·7
1·830	0·058	1·801	0·315	5·5
3·303	0·288	3·159	0·445	6·9
4·10	0·462	3·87	0·514	8·6
4·91	1·332	4·24	0·545	4·0
5·26	3·033	3·74	0·502	1·2
5·15	4·33	2·98	0·428	0·4

$t = 20°$; $l_0 = 0·926$.

0·933	0·007	0·929	0·206	5·2
1·807	0·056	1·779	0·312	5·5
3·284	0·262	3·153	0·445	7·5
4·06	0·441	3·84	0·511	8·7
4·73	1·574	3·94	0·521	2·7

$t = 15°$; $l_0 = 1·043$.

0·928	0·000	—	—	—
1·788	0·051	1·762	0·309	5·8
3·240	0·295	3·092	0·439	6·2
3·94	0·607	3·64	0·492	5·3
4·49	1·861	3·56	0·484	1·6
4·57	3·72	2·71	0·404	0·3

[1]) Unsicher.

[2]) Von Schuncke gemessen; die Interpolation nach Schuncke-Tolloczko gäbe $l_0 = 0·910$.

[3]) Sicherster Wert (Schuncke, Tolloczko).

[4]) Weil schon bei — 3·85° der kryohydratische Punkt erreicht ist, ist diese Zahl nicht gemessen, sondern durch Extrapolation gewonnen, also wenig genau.

[5]) $\beta = 1 - \alpha$ bezieht sich auf das nebenstehende $c - \frac{\lambda}{2}$, die unverbundene Salzsäure.

c	λ	$c - \frac{\lambda}{2}$	β	K
	$t = 6°$;	$l_0 = 1{\cdot}283$.		
0·907	— 0·031	—	—	—
1·740	0·069	1·705	0·303	3·9
3·150	0·333	2·983	0·428	4·9
3·75	0·817	3·34	0·463	2·9
4·18	2·183	3·09	0·439	0·8
4·28	3·93	2·31	0·367	0·2
	$t = 0°$;	$l_0 = 1{\cdot}445$.		
—	—	—	—	—
1·716	0·055	1·688	0·300	4·7
3·08	0·391	2·88	0·420	3·7
3·60	1·033	3·08	0·439	1·8
4·00	2·37	2·81	0·414	0·57
4·14	4·00	2·14	0·353	0·15
	$t = -6°$;	$l_0 = 1{\cdot}611$.		
0·870	0·024	0·858	0·197	1·2
1·640	0·287	1·496	0·277	0·6
2·97	0·524	2·71	0·404	2·3
3·44	1·207	2·84	0·415	1·2
3·80	2·58	2·51	0·385	0·36
4·00	4·05	1·97	0·334	0·11
4·28	4·71	1·92	0·329	0·085

Wie man sieht, zeigen bei jeder Temperatur in Tabelle III die ersten (etwa vier) Versuche eine befriedigende Konstanz von K; bei der Beurteilung derselben haben immer der dritte und vierte Wert von K die höchsten Gewichte zu bekommen, danach der zweite Wert und schliesslich ein sehr geringes der erste Wert, wie man bei Berücksichtigung der vorhin für den relativen Fehler von K abgeleiteten Formel leicht einsieht. Von dem fünften Versuche ab hört die Konstanz in jeder Gruppe völlig auf; auf den Grund hiervon wird bald eingegangen werden. Jedenfalls erkennt man, dass bis zu mittlerer Salzsäurekonzentration eine Bildung von $Ae_4(HCl)_2$ den Versuchsergebnissen durchaus nicht widerspricht. Freilich darf nicht verschwiegen werden, dass wegen der früher diskutierten zahlreichen störenden Umstände hierin durchaus nicht ein Beweis dafür erblickt werden kann, dass dem gebildeten Ätherhydrochlorid gerade die angegebene Formel zukommen muss; auch andere Annahmen hinsichtlich dieser können, wie ich mich überzeugte, eine Konstante ergeben, doch meist nicht für alle Temperaturen, ein Umstand, der unsere obige für jede Temperatur konstante Funktion schon sicherer erscheinen lässt.

Jetzt möge untersucht werden, ob der eben erwähnte Sprung in der Konstanten sich etwa durch Wahl einer anderen Formel für die

Verbindung beseitigen lässt. Die Reaktion kann in allgemeinster Weise so geschrieben werden — allerdings nur, wenn man sie als einheitliche auffasst: $(HCl)_m Ae_n = mHCl + nAe$,

wozu die Konzentrationen in derselben Reihenfolge gehören:

$$\frac{\lambda}{n} \qquad \left(c - \frac{m}{n}\lambda\right)\beta \qquad : \qquad l_0;$$

also giebt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{\left[\left(c - \frac{m}{n}\lambda\right)\beta\right]^m . {l_0}^n}{\frac{\lambda}{n}} = k,$$

$$\frac{\left[\left(c - \frac{m}{n}\lambda\right)\beta\right]^m}{\lambda} = \frac{k}{n{l_0}^n} = K.$$

Da nun der Nenner λ mit der Gesamtkonzentration c der Salzsäure steigt, so kann der Ausdruck $\frac{\left[\left(c - \frac{m}{n}\lambda\right)\beta\right]^m}{\lambda}$, wo $m \geqq 1$, nur dann konstant bleiben, wenn $\left(c - \frac{m}{n}\lambda\right)\beta > 1$ ist und steigt. Das erstere tritt in höheren Konzentrationen sicher ein; die letztere Bedingung ist wegen der Gleichänderigkeit von $c - \frac{m}{n}\lambda$ und β identisch mit der Forderung, dass $c - \frac{m}{n}\lambda$ mit c und λ zugleich steigen muss. Dadurch, dass man $\frac{m}{n}$ immer näher der Null wählt, kann man diese Bedingung aufrecht zu erhalten suchen. Doch zeigt die Rechnung, dass man dennoch seinen Zweck nicht erreichen kann: das Abnehmen von $c - \frac{m}{n}\lambda$ tritt für $\frac{m}{n} = 2; 1; {}^1/_2 \ldots$ immer an derselben Stelle ein, nämlich dort, wo auch oben bei unserer Annahme K seinen Sprung bekam. Jedenfalls müsste also $\frac{m}{n}$ sehr klein gewählt werden. m bestimmt sich dann aus der Potenz, die die Konstanz der Funktion herbeiführt. Im ersten Teile der Versuche leistet dies die zweite Potenz; eine höhere würde also dort unbrauchbar sein. Wenn eine Formel existierte, die für das ganze Konzentrationsgebiet konstant bliebe, so müsste dies daher angenähert $\frac{(c\beta)^2}{\lambda}$ sein, obwohl dieser Ausdruck wegen $\frac{m}{n} = 0$ keinen unmittelbaren Sinn mehr hat. Bei 15° ergiebt sich hiermit:

$$K = \frac{(c\beta)^2}{\lambda} \cdot$$

6·2
7·3
7·0
3·5
1·8

Man sieht also, dass auch diese günstigste Funktion, die übrigens, wie schon vorhin als möglich hingestellt, eine Konstante darstellt, an derselben Stelle wie die früheren einen Sprung bekommt.

Das plötzliche Fallen der Konstanten muss also wohl als eine generelle, allen Verbindungen gemeinsame Erscheinung angesehen werden. Sie tritt immer erst im Bereiche schon konzentrierter Lösungen ein, wo die Gesamtkonzentration der Salzsäure ca. 4½ fach normal und die Löslichkeitserhöhung λ auch schon über einfach normal ist; die Diskontinuität in K kommt dann dadurch zustande, dass von hier ab λ ganz rapid wächst. Nun ist klar, dass die hierdurch bedingte starke Anreicherung des Wassers an Hydrochlorid, in dem doch der Äther jedenfalls stark löslich ist, die eigentliche Löslichkeit l_0 des letzteren in wachsendem Masse erhöht. In dieser Weise geht das System dem schon früher besprochenen Zustande entgegen, wo sich in der wässerigen Phase beliebig viel Äther auflösen lässt, obwohl hierdurch sogar die Gesamtkonzentration c der Salzsäure schliesslich vermindert wird, wie man dies auch schon bei einigen Versuchen in III. sehen kann, die sich auf höchst konzentrierte Lösungen beziehen; hier ist dann eben als Lösungsmittel nicht mehr Wasser, sondern Äther anzusehen, und bei dessen geringer dissociierender Kraft ist jedenfalls nur eine äusserst geringe Chlorwasserstoffkonzentration für das Gleichgewicht erforderlich. Diese wird in analoger Weise wie sonst von der Konzentration des Ätherhydrochlorids abhängen, indem die Konzentration des Äthers als des Lösungsmittels als konstant zu betrachten ist; nur wird die Massenwirkungsgesetzkonstante hier eben einen ganz anderen Wert besitzen, der den Charakter der Dissociation im Äther zahlenmässig ausdrückt. Doch gehen wir nun wieder zurück zu dem Fall mittlerer Konzentrationen, bei denen die Unregelmässigkeit in K sich eben merklich gemacht hat. Weil schon hier l_0 immer zu klein angenommen wurde, so muss $\lambda = l - l_0$ in wachsendem Verhältnis zu gross werden und kann schliesslich kein Mass der Verbindungsbildung mehr sein. Wenn aber λ zu gross angenommen wird, $d\lambda > 0$, so wird auf Grund der abgeleiteten Fehlerformel K kleiner: $dK < 0$, und zwar wegen der Grösse von λ sehr merklich.

Viel einfacher ist es aber, die Definition von K zu betrachten:

$$K = \frac{k}{4 l_0^4},$$

wo k die eigentliche Dissociationskonstante ist. Man erkennt sofort, dass ein Anwachsen von l_0, da es ja in der vierten Potenz auftritt, sehr bald einen ganz rapiden Sturz der Konstanten K herbeiführen muss, wie er beobachtet wurde. Ganz ähnlich wird sich nun jede Formel vom Typus:

$$K = \frac{k}{n l_0^n}$$

verhalten, in der n genügend gross ist, wenn der Wert von l_0 ansteigt. Hiermit ist dann die Ursache der Inkonstanz von K und der generellen Art derselben wohl aufgedeckt.

Jetzt möge noch kurz auf die thermochemische Seite der Bildung des Ätherhydrochlorids eingegangen werden. Wie man sieht, vergl. Tabelle III, geht diese bei Erhöhung der Temperatur, aber Einhaltung der Salzsäurekonzentration, zurück. Hieraus folgt, dass das Äthersalz unter Wärmeentwickelung entstehen muss. Man kann die Grösse derselben aus den Schunckeschen Versuchen unter Benutzung der bekannten van't Hoffschen Formel berechnen:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

wo K_2 und K_1 die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion bei den Temperaturen T_2 und T_1, q die Wärmetönung derselben bei der Mitteltemperatur bedeuten. Hier ist dann, wenn man die K aus dem dritten oder vierten Versuch der betreffenden Gruppen entnimmt:

T	K
299°	8
267°	2

also: $q = -7000$ Kal.

Diese Wärmetönung stellt nun wegen der Form unseres Ansatzes für K die Dissociationswärme der Verbindung dar; bei der Bildung derselben, genauer einer wässerigen Lösung derselben aus gelöstem Äther und gelöstem Chlorwasserstoff werden also umgekehrt + 7000 Kal. entwickelt. Geht man aber von ungelöstem Äther aus, wie dies beim Schütteln reinen Äthers mit wässeriger Salzsäure der Fall ist, so addiert sich noch die Lösungswärme desselben im Betrage von + 5940 Kal.; hierbei erhält man also insgesamt 13000 Kal., eine Wärmemenge von etwa der Grösse derjenigen, die bei der Neutralisation starker Säuren mit starken Basen frei wird. Der in der angedeuteten Weise ausgeführte

Versuch zeigt, dass wirklich eine starke Erhitzung stattfindet, so dass z. B. der Äther hierbei auf kurze Zeit ins Sieden geraten kann.

Hiermit ist in der Hauptsache der Versuch, die Schunckeschen Untersuchungen zu deuten, beendet. Es werde nur noch kurz auf einige anderweitige Experimentalergebnisse hingewiesen, die mit ihnen in gewissen Beziehungen stehen.

Nach Messinger und Engels zerfällt das Ätherhydrojodid beim Übergiessen mit Wasser in Äthyljodid und wässerige Jodwasserstoffsäure; dieses zuerst auffällig erscheinende Ergebnis ist wohl aber darauf zurückzuführen, dass sich zuerst Äther und Jodwasserstoff bilden, wie bei dem Hydrochlorid, worauf dann zwischen den Spaltungsprodukten die obige Reaktion eintritt, Äthyljodid sich bildet. Chlorwasserstoff wirkt bekanntlich nicht in solcher Weise auf Äther ein, wie sich ja immer Chloride schwerer gewinnen lassen als Jodide. Doch schien es nicht ausgeschlossen, dass sich eine Spur Chloräthyl vielleicht doch bilde; es wurde diese Frage daher durch einen kleinen Versuch geprüft. Ein Gemisch von konzentrierter Salzsäure und Äther wurde der Destillation unterworfen und das ätherische Destillat mit calciniertem Na_2CO_3 bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmus geschüttelt, eine Behandlung, die etwa vorhandenes Chloräthyl nicht zerstören konnte. Nach nochmaliger Destillation wurde die erste Fraktion auf *Cl*-Gehalt geprüft; es wurde nämlich mittels eines Kohlensäurestromes ihr Dampf über eine glühende Kupferdrahtspirale geleitet und diese dann auf Flammenfärbung untersucht; hierbei liess sich *Cl* sehr deutlich nachweisen. Aus dem Ätherhydrochlorid konnte dieses kaum stammen, da es wegen seiner Dissociation durch das Schütteln mit Na_2CO_3 wahrscheinlich zersetzt werden musste. Daher erscheint es also nicht ausgeschlossen, dass sich wirklich in unserem Systeme, wenn auch in sehr kleiner Ausdehnung, eine Äthylchloridbildung vollzieht.

Die bereits erwähnte Friedelsche Verbindung wird aus Chlorwasserstoff und Methyläther, die ja beide Gase sind, durch direkte Addition hergestellt; F. Zecchini[1]) untersuchte nun, ob sie sich auch aus den Ausgangsstoffen bilde, wenn diese in Wasser, Essigsäure oder Benzol gelöst wären. Er studierte zu diesem Zwecke mittels Gefrierpunktsbestimmung die Molekülzahlen von gemischten Lösungen des Chlorwasserstoffs und des Methyläthers, konnte aber eine Verbindungsbildung hierdurch nicht konstatieren. Dieses auffällige Verhalten steht also in ausgeprägtem Gegensatz zu dem der Äthylverbindung, bei der die Reaktion sich sofort durch die Löslichkeitsanomalie verrät.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie **19**, 431.

Schliesslich seien noch einige auf die Existenz eines Salpetersäuresalzes des Äthyläthers deutende Daten mitgeteilt. Ich verdanke dieselben der Liebenswürdigkeit von Herrn E. H. Riesenfeld in Göttingen, der bereits vor einigen Jahren die betreffenden Messungen im Breslauer chemischen Institut unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Küster angestellt hat, ohne sie aber damals zu veröffentlichen. In Übereinstimmung mit Tanret[1]) fand Riesenfeld, dass der Verteilungskoëffizient von Salpetersäure, in Bezug auf Wasser und Äther, also $\frac{C_W}{C_{Ae}}$, wenn C die Konzentration der Salpetersäure bezeichnet, keine Konstante darstellt, sondern sich mit zunehmender Salpetersäurekonzentration zu Gunsten des Äthers ändert. Wenn man die Dissociation der Salpetersäure in Wasser einführte, also C_W' an Stelle von C_W setzte, blieb auffälligerweise der Gang des Verteilungskoëffizienten, nunmehr $\frac{C_W'}{C_{Ae}}$, in der angegebenen Richtung erhalten, wenn er sich auch selbstverständlich nicht mehr so stark ausprägte. Die Belegzahlen hierfür folgen; die Konzentrationen sind in Molen pro Liter gemessen; die Temperatur, die übrigens nach besonderen Versuchen das Gleichgewicht sehr wenig beeinflusst, ist die gewöhnliche.

Nr.	C_W	C_{Ae}	C_W / C_{Ae}	C'_W / C_{Ae}
1	4·98	3·43	1·45	0·873
2	2·77	1·19	2·34	0·935
3	1·77	0·354	5·01	1·40
4	0·997	0·0904	11·0	2·20
5	0·531	0·0242	21·9	3·07
6	0·233	0·00523	44·5	5·78
7	0·117	0·00211	55·6	6·67
8	0·0584	0·000558	105	10·0

Man könnte nun vielleicht zur Erklärung der vorliegenden Unregelmässigkeit die Anschauung zu Hilfe nehmen, dass im Äther ein Teil der Salpetersäure in Gestalt von Doppelmolekülen vorhanden sei, so dass dann die wahre Salpetersäurekonzentration im Äther kleiner wäre als die durch Titration erhaltene. Doch vermochte Riesenfeld unter dieser Annahme keinen konstanten Verteilungskoëffizienten zu erhalten. Eine solche Polymerisation der Salpetersäure im Äther wäre auch an sich sehr auffällig, weil sogar die Karbonsäuren in ihm einfache Molekulargrösse zeigen. Stellt man sich jetzt auf den oben entwickelten Standpunkt, dass der Äther als Base fungieren kann, so lässt sich der ex-

[1]) Referat Chemisches Centralblatt 1897.

perimentelle Befund qualitativ wenigstens ganz ungezwungen erklären. Es gilt auch hier, wie Nr. 8 zeigt, der Satz, dass die Säure einen stark zu Gunsten des Wassers liegenden Verteilungskoëffizienten besitzt. Dass dieser sich scheinbar bei höheren Konzentrationen sehr zu Gunsten des Äthers verschiebt, rührt dann daher, dass sich in diesem eine Äthersalpetersäure bildet. Da diese als salzartige Verbindung sich höchst wahrscheinlich stark in die wässerige Phase verteilt, so müsste sich wohl auch hier eine Löslichkeitserhöhung des Äthers konstatieren lassen. Erst wenn diese ihrer Grösse nach bekannt wäre, könnte man in der Wasserphase die titrierte Salpetersäure in den als Salpetersäure sowie deren Ionen und in den als Äthersalz enthaltenen Teil spalten und mithin die wahre HNO_3-Konzentration im Wasser finden, die demnach kleiner als die obigen Werte C'_W wäre. Eine Berechnung der Riesenfeldschen Versuche nach diesen Gesichtspunkten ist allerdings augenblicklich noch unmöglich, da die hierzu nötigen Daten zum grössten Teil noch fehlen.

Das Ergebnis dieser Arbeit ist folgendes.

Chlorwasserstoff giebt mit Äthyläther eine salzartige chemische Verbindung, die sich bei Anschichtung einer Wasserphase hauptsächlich in diese begiebt.

Aus dieser als notwendig erwiesenen Auffassung experimenteller Thatsachen folgt sofort die von Schuncke studierte Erscheinung, dass Äther bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in Wasser löslicher ist als ohne dieselbe; dabei geht die Auflösung unter starker Wärmeentwickelung vor sich. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und auch die der van't Hoffschen Reaktionsisochore hierauf unter Annahme der Formel $Ae_4(HCl)_2$ bleibt durchaus im Einklang mit der Erfahrung, ohne dass aber dadurch die Notwendigkeit dieser Formulierung der Verbindung beweisbar ist.

II.

Über die Berechnung der Verdünnungswärmen nach der Kirchhoffschen Formel.

Ein besonders früher viel umstrittenes Gebiet der Theorie der Lösungen stellt die Berechnung ihrer Verdünnungswärme nach der Kirchhoffschen Formel dar, sowie die damit eng verbundene Frage nach der Gültigkeit des v. Baboschen Gesetzes. Des Zusammenhanges wegen möge diese Beziehung durch eine kurze Ableitung der ersterwähnten

Gleichung hier rekapituliert werden. Man betrachte eine Lösung, die aus 1 Mol gelöstem Stoff und x Mol Lösungsmittel besteht; dieses letztere übe hier bei der konstanten absoluten Temperatur T den Dampfdruck P aus. Nun werden aus einem Raume mit dem reinen Lösungsmittel, das dort bei derselben Temperatur den Druck P_0 (wo natürlich $P_0 > P$) ausübt, dx Mol durch isotherme Destillation bei T^0 (d. h. in reversibler Weise) in die Lösung übergeführt. Die hierbei geleistete (maximale) Arbeit stellt die Abnahme A der freien Energie bei der Verdünnung der Lösung mit dx Mol Lösungsmittel dar, während die bei der Vermischung eintretende Wärmeentwickelung — die Verdünnungswärme — die Abnahme U der Gesamtenergie des Systems ausmacht (die gleichzeitige Dilatationsarbeit ist zu vernachlässigen). Hierbei gilt also entwickelte Wärme als positiv, und diese Bezeichnungsweise ist im folgenden der Einheitlichkeit wegen auch bei Lösungswärmen angewandt worden. Bedeutet weiter $Q(x)$ die Bildungswärme der Lösung aus 1 Mol Salz und x Mol Lösungsmittel als Funktion von x (oder anders ausgedrückt: die Lösungswärme von 1 Mol Substanz bis zur „Verdünnung" x), so ist offenbar $Q(x_2) - Q(x_1)$ die Verdünnungswärme der Lösung von der Verdünnung x_1 auf die grössere x_2 durch Zusatz von $x_2 - x_1$ Molen Lösungsmittel. Im obigen Falle, wo Anfangs- und Endwert der Verdünnung x und $x + dx$ sind, ist danach die Verdünnungswärme $dQ(x) = \frac{\partial Q(x)}{\partial x} dx$, und es gilt nun die Gleichung:

$$U = \frac{\partial Q(x)}{\partial x} dx. \tag{1}$$

Die Änderung der freien Energie A berechnet sich folgendermassen als Funktion der Dampfdrucke P und P_0: Zuerst werden aus dem reinen Lösungsmittel dx Mol unter dem konstanten Druck P_0 isotherm verdampft; die hierbei geleistete Arbeit ist:

$$dx \,.\, P_0 V_0 = dx \,.\, RT.$$

Dann werden diese dx Mol isotherm auf den niederen Druck P der Lösung ausgedehnt und leisten die Arbeit:

$$dx \,.\, RT \ln \frac{P_0}{P};$$

ihre hierauf erfolgende Kondensation in der Lösung unter dem konstanten Druck P_0 liefert endlich den Arbeitsanteil:

$$-dx \,.\, PV = -dx \,.\, RT.$$

Also in Summa:

$$A = dx \,.\, RT \ln \frac{P_0}{P}. \tag{2}$$

Die Gleichung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, die U als Funktion von A ausdrückt — beide Energiegrössen auf einen bei T^0 isotherm sich abspielenden Vorgang bezogen:

$$A - U = T\frac{dA}{dT}, \tag{3}$$

gestattet nun, unter Berücksichtigung von (1) und (2) die Verdünnungswärme bei T^0 als Funktion von P und P_0 darzustellen. Da:

$$\frac{dA}{dT} = dx.RT\frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T} + dx.R\ln\frac{P_0}{P}$$

ist, erhält man sofort:

$$\frac{\partial Q(x)}{\partial x}\cdot dx = -RT^2\frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}\cdot dx,$$

oder:

$$\frac{\partial Q(x)}{\partial x} = -RT^2\frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}. \tag{4}$$

Gleichung (4) ist die von Kirchhoff[1]) aufgestellte und nach ihm benannte Formel. Sie giebt — wegen der Division durch dx — die beim Hinzufügen von ein Mol Lösungsmittel zu der Lösung von der Verdünnung x zu erhaltende Verdünnungswärme, natürlich aber unter der Voraussetzung, dass sich hierbei x nicht ändert, was etwa durch Verwendung einer unendlich grossen Menge Lösung ermöglicht wird. Die eigentliche Bedeutung von $\frac{\partial Q(x)}{\partial x}$ würde aber, da es immer endlich ist und einen Differentialquotienten, kein Differential darstellt, wohl besser getroffen werden, wenn man es als die Änderungsgeschwindigkeit der Mischungs- (resp. Lösungs-)wärme $Q(x)$ und damit auch der integralen Verdünnungswärme $Q(x) - Q(a)$ mit x ansähe, die erst durch Multiplikation mit einer Stoffmenge dx verdünnender Flüssigkeit zu einer wirklichen Wärmemenge dQ, der „differentialen Verdünnungswärme", wird; hiermit stimmt völlig die obige Einführung der Begriffe. Selbstverständlich ist die Verdünnungswärme auch direkt proportional der Menge des gelösten Stoffes; in Gleichung (4) ist zufolge der Ableitung immer die Wärme pro ein Mol gelösten Stoffes gemeint. Die integrale Verdünnungswärme bei der Verdünnung von x_1 auf x_2, wo $x_2 > x_1$, ergiebt sich aus Gleichung (4) sofort durch Integration nach x:

[1]) Pogg. Ann. **103**, 177.

$$\left[Q(x)\right]_{x_1}^{x_2} = -RT^2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T} dx. \qquad (5)$$

Die Kirchhoffsche Formel (4) zeigt nun, dass für die Existenz einer Verdünnungswärme bei einem beliebigen x notwendig ist, dass sich das zugehörige $\ln \frac{P_0}{P}$, also auch $\frac{P_0}{P}$ oder die relative Dampfdruckerniedrigung $\frac{P_0 - P}{P}$ mit T ändere. Das v. Babosche Gesetz (1857) behauptet aber gerade, dass für alle Lösungen $\frac{P_0}{P}$ von der Temperatur unabhängig sei. Danach dürften sie also keine Verdünnungswärme besitzen: thatsächlich ist eine solche aber nicht nur bei konzentrierten Lösungen vorhanden, sondern selbst bei ziemlich verdünnten. So stellte z. B. v. Stackelberg[1]) fest, dass die Lösungswärmen von einem Mol Substanz in „viel Wasser", d. h. in 200 Mol H_2O, sich von der extrapolierten Lösungswärme in unendlich viel Wasser bei den meisten Salzen noch um 5—15 % unterscheiden, dass die ca. $^1/_4$-norm. Lösungen also noch eine beträchtliche Verdünnungswärme besitzen (man vergleiche die betreffende Tabelle). Es ist dies wohl auch nicht wunderbar, wenn man gemäss der von Abegg[2]) geäusserten Anschauung den Vorgang der Lösung eines Körpers in einem Lösungsmittel nicht, wie sonst üblich, als einen physikalischen auffasst, sondern als eine chemische Verbindung zwischen beiden Stoffen, deren Gleichgewicht durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt wird, in das das Lösungsmittel mit konstanter aktiver Masse eintritt. Die Zufügung von Lösungsmittel bewirkt daher nur eine Vergrösserung des Reaktionsraumes; da aber das Gleichgewicht eines Systems im allgemeinen vom Volum abhängig ist, so wird hierdurch eine chemische Verschiebung eingeleitet, die sich durch eine Wärmetönung, die Verdünnungswärme, verrät. Da sich also die Verdünnungswärmen auf Grund dieser Betrachtungsweise wie auch der Erfahrung als ganz allgemeine Erscheinungen erweisen, so kann notwendig das v. Babosche Gesetz kein wirklich „exaktes" Naturgesetz sein, als das es seine Anhänger zu den verschiedensten Zeiten immer wieder ausgaben. Doch ersieht man aus der eigentümlichen Form der Kirchhoffschen Gleichung sofort, dass eine sehr kleine Änderung von $\ln \frac{P_0}{P}$ mit T wegen der zur Berechnung nötigen Multiplikation mit dem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 533.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 677 (1901).

beträchtlichen doppelten Quadrat der absoluten Temperatur (für Zimmertemperatur also mit $2 . 90000 = 180000$) schon genügt, um der Verdünnungswärme einen merklichen Betrag zu verleihen. Über den Sinn derselben giebt hierbei Auskunft die leicht verständliche Regel, dass ein Wachsen von $\ln \frac{P_0}{P}$ mit T einer negativen, ein Abnehmen einer positiven Wärme entspricht.

Die experimentelle Bestätigung der Kirchhoffschen Gleichung an einzelnen Beispielen ist nur schwierig zu erbringen und daher noch nicht sehr weit gediehen; es soll in folgender Arbeit ein Beitrag zu derselben gegeben werden. Vorher aber sei es mir gestattet, einen historischen Überblick über das bisher hinsichtlich der Verifizierung der Formel Versuchte und Geleistete zu geben, da die Litteratur hierüber ganz zerstreut ist und sich auf einen grossen Zeitraum erstreckt. Bald nach Veröffentlichung seiner Gleichung suchte Kirchhoff[1]) sie selbst an wässerigen Schwefelsäurelösungen zu prüfen. Die Dampfdrucke von solchen waren nämlich von Regnault gemessen worden und die zugehörigen Verdünnungswärmen von Thomson, aus dessen Interpolationsformel sich $\frac{\partial Q(x)}{\partial x}$ unmittelbar ergab. Kirchhoff benutzte die nach T integrierte Gestalt seiner Formel:

$$\ln \frac{P_0}{P} = C(x) + \frac{1}{RT} \frac{\partial Q(x)}{\partial x}, \qquad (6)$$

wie man sie unter der hier gut stimmenden Annahme der Konstanz von $\frac{\partial Q(x)}{\partial x}$ gegen T erhält[2]); $C(x)$ stellt eine Integrationskonstante dar, die aber natürlich noch von x abhängt. Diese wurde nun bei den verschiedenen Lösungen aus dem Werte von P bei einer Temperatur (der höchsten) nach Gleichung (6) berechnet, indem gleichzeitig Regnaults Messungen von P_0 (d. i. der Druck reinen Wassers) hinzugezogen wurden; dann liessen sich die Werte von P für beliebige andere (bis 40° tiefere) Temperaturen theoretisch ermitteln, um mit den von Regnault gemessenen verglichen zu werden. Die Übereinstimmung erwies sich im allgemeinen als recht mittelmässig: die berechneten Zahlen sind durchweg kleiner als die gemessenen.

---

[1]) Pogg. Ann. **104**, 612 (1858).

[2]) Die Änderung der gesamten Wärmekapazität einer konzentrierten H_2SO_4-Lösung und verdünnenden Wassers durch die Vermischung, die nach dem 1. Hauptsatz die Temperaturvariation der Verdünnungswärme ausmacht, ist, wie Kirchhoff zeigt, fast Null.

R. v. Helmholtz[1]) zeigte später, dass thatsächlich Regnaults Werte sämtlich zu hoch bestimmt sind; dieser hatte nämlich den Druck des H_2SO_4 und eine schwache Luftspannung durchgehends mitgemessen, was bei höheren Temperaturen sehr wenig, bei niederen aber prozentisch stark ins Gewicht fällt, weil hier die ganzen Tensionen sehr klein sind. Kirchhoff glaubte, die Schuld an der schlechten Übereinstimmung darauf schieben zu müssen, dass Wasserdampf zwischen 0 und 50° nicht mehr völlig als ideales Gas anzusehen sei. Doch bald sollte es um die experimentelle Bestätigung der Theorie weit schlimmer stehen. Denn im selben Jahre griff Wüllner[2]) sie auf Grund eigener Spannkraftsmessungen an wässerigen Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen an. Zwar konstatierte er, dass im allgemeinen das v. Babosche Gesetz bei ihnen nicht streng gültig sei: doch stimmte in den meisten Fällen nicht einmal qualitativ die Richtung dieser Abweichungen mit dem Sinn der Verdünnungswärme überein. Dies letztere kann man, wie Wüllner weiter bemerkt, auch von einer Anzahl Serien der Regnaultschen Dampfdruckmessungen an H_2SO_4-Lösungen aussagen, und zwar tritt es für einige Konzentrationen in sehr auffälliger Weise zu Tage. — Der Grund liegt, wie wir heute wissen, in der oben besprochenen Ungenauigkeit der Messmethode. Wüllner dagegen fasste den Sachverhalt zu Ungunsten der Theorie auf, und legte dann für die nun recht seltsame Erscheinung, dass trotz des erwähnten prinzipiellen Widerspruchs die Rechnung Kirchhoffs zu einer leidlichen Anpassung an das Experiment führte, die Ursache dar. Dieselbe liegt darin, dass die empirische Bestimmung der Konstanten $C(x)$ den Hauptanteil an der Übereinstimmung ausmacht; die Verdünnungswärme bedingt — ähnlich wie dies schon bei Gleichung (4) besprochen — nur eine kleine Korrektion. Diese fällt bei der in Rede stehenden Rechnung wenig ins Gewicht, da das in Betracht gezogene Temperaturintervall nur klein ist; ferner sind die Spannkräfte bei den niederen Temperaturen, auf die Kirchhoff sie überträgt, viel ungenauer bestimmbar als bei den höheren. Durch diese Entgegnung, die den Zeitgenossen zweifellos sehr treffend erscheinen musste, schien nun die Kirchhoffsche Theorie zurückgewiesen, und Wüllner sprach die Vermutung aus, dass die Formel einer Verbesserung bedürfe: er wollte bei der Verdünnung noch die Molekulararbeit, die sich in der Dilatation verrät, zu der Wärmeentwickelung angerechnet wissen, obwohl jene nur eine kleine Korrektionsgrösse ergäbe.

---

[1]) Wied. Ann. **27**, 542 (1886). [2]) Pogg. Ann. **105**, 478 (1858).

Da man an der Genauigkeit der Dampfdruckmessungen, auf denen die Wüllnersche Kritik beruhte, damals nicht zweifelte, galt jetzt die Streitfrage lange für abgethan. Erst 1879 nahm Pauchon[1]) für einige Salze die Tensionsmessungen mit verbesserten Methoden wieder auf und stellte Abweichungen vom v. Baboschen Gesetze fest, die qualitativ, d. h. der Richtung nach, mit der Kirchhoffschen Formel stimmten. Auch theoretisch wurde diese bald darauf wieder gestützt, indem 1882 H. v. Helmholtz[2]) sie in moderner Gewandung unter Benutzung des Begriffs der freien Energie wieder ableitete. 1884 beschäftigte sich dann Tammann[3]) wieder experimentell mit ihr: seine bei verschiedenen Temperaturen nach der Barometermethode ausgeführten Messungen der relativen Dampfdruckerniedrigung von Salzlösungen ergeben, dass die Änderung derselben mit der Temperatur bei 11 Salzen mit dem Sinn der Verdünnungswärmen stimmt, aber bei 26 nicht. Doch lässt der maximale Fehler von 2 mm *Hg* die Depression, die meist höchstens 100—150 mm beträgt, noch sehr unsicher erscheinen. Tammann dagegen sucht mittels der Hydrattheorie Übereinstimmung zu schaffen.

1885 greift, von v. Helmholtz veranlasst, L. Arons[4]) das Problem an. Er ist der erste, der eine wirkliche Berechnung von Verdünnungswärmen versuchte. Er führte eine solche zuerst für $NaNO_3$ nach der nach x integrierten Form (5, aus, indem er hierzu die Wüllnerschen Messungen, resp. Interpolationsformeln benutzte, die bei dem erwähnten Salz wenigstens dem Sinne nach mit der Theorie übereinstimmen. Die Konfrontation mit den Thomsenschen Messungen ergab jedoch, dass die berechneten Werte von $^1/_{10}$ bis $^1/_3$ der beobachteten Grössen variierten. Dieses Resultat kann man wohl als eine einfache Folge der Ungenauigkeit der Wüllnerschen Zahlen verstehen. Arons jedoch sah hier prinzipielle Schwierigkeiten: in diesem Glauben wurde er durch seine ebenfalls auf Grund der Wüllnerschen Messungen gewonnene Ansicht bestärkt, dass das v. Babosche Gesetz für gewisse Lösungen mit Verdünnungswärme streng gültig sei, was ja mit der Kirchhoffschen Gleichung völlig unvereinbar ist. Daher führte er auf Helmholtz' Rat in die Ableitung derselben an Stelle der Gasgesetze die Clausiussche[5]) Zustandsgleichung des Wasserdampfes ein. Die so entstandene recht komplizierte Formel hat dann allerdings die Eigenschaft, dem v. Baboschen Gesetz

[1]) Compt. rend. **89**, 18 (1879).
[2]) Berliner Monatsberichte, Juli 1882, 496 oder Ges. Abhandl. **2**, 987.
[3]) Wied. Ann. **24**, 523 (1884).
[4]) Wied. Ann. **25**, 408 (1885).
[5]) Wied. Ann. **14**, 703 (1881).

nicht mehr direkt zu widersprechen. Mittels derselben berechnet Arons dann für *NaCl*-Lösungen auf Grund der Wüllnerschen Messungen, die hier durch eine dem v. Baboschen Gesetz entsprechende Interpolationsformel von der Gestalt $\frac{P_0}{P} = c$ dargestellt werden, die integralen Verdünnungswärmen. Die auf dieser recht sonderbaren Grundlage — Gültigkeit des v. Baboschen Gesetzes — erhaltenen Zahlen schwanken von dem $^1/_2$-fachen bis zu dem 100-fachen der gemessenen Grössen; sie sind offenbar nur willkürliche Funktionen der Versuchsfehler und ganz rohe Näherungswerte für die nach Kirchhoff folgende Zahl Null. Arons dagegen kommt zu dem Schlusse, dass man auf eine „wesentlich andere Gestalt, sei es der Clausiusschen Formel, sei es des Wüllnerschen Gesetzes" schliessen müsse.

1886 beschäftigte sich R. v. Helmholtz[1]) mit dem in Rede stehenden Probleme. Er betont die theoretische Sicherheit des Kirchhoffschen Satzes und weist nachdrücklich darauf hin, dass die Ungenauigkeit der Gasgesetze nicht die Ursache des völligen Mangels an quantitativer Übereinstimmung sein könne, dass dieselbe vielmehr in der Unsicherheit der Wüllnerschen Dampfdrucke zu suchen sei: die Differenz zweier Spannkräfte, die wenigstens in niederer Temperatur sehr klein sind, ist aber für direkte Messungen eine sehr diffizile Grösse. Er schlägt daher einen ganz anderen Weg ein; die Grösse der adiabatischen Druckänderung, die nötig ist, um Nebel aus feuchter Luft niederzuschlagen, liefert nämlich direkt das Verhältnis des Druckes des vorhandenen zu dem des bei derselben Temperatur gesättigten Wasserdampfes, also $\frac{P}{P_0}$. Nach dieser Methode untersuchte er Lösungen von H_2SO_4 in zwei Konzentrationen bei einer Reihe Temperaturen zwischen 0 und 50°; $\frac{P}{P_0} = \frac{1}{\frac{P_0}{P}}$ nimmt in diesem Intervalle stetig von 0·8262 bis auf 0·8327 zu, was zu der positiven Verdünnungswärme passt; bei Regnault hat man bei denselben Lösungen ein fortwährendes Schwanken von $\frac{P}{P_0}$ zwischen Zu- und Abnehmen (worauf ein Teil der Wüllnerschen Kritik basierte, vergleiche Seite 32). Doch da die Erniedrigungen $P_0 - P$ zwischen 3 und 26 mm liegen, mussten also für eine Berechnung der Verdünnungswärmen die 0·01 mm *Hg* richtig bestimmt sein, was direkt kaum möglich. Auch bei *NaCl* stimmten Helmholtz' Drucke qualitativ mit der

[1]) Wied. Ann. **27**, 542 (1886).

Theorie, im Gegensatz zu Tammann, der eine entgegengesetzte Veränderlichkeit von $\frac{P_0}{P}$ beobachtete, und zu Wüllner, der $\frac{P_0}{P}$ als nach Babo konstant angiebt (worauf ja die Aronssche Berechnung sich gründete, vergl. S. 34).

Ebenfalls 1886 glaubte Nicol[1]) auch seinerseits, auf Grund von Dampfspannungsmessungen Abweichungen vom v. Baboschen Gesetz konstatieren zu können. So schien die Lage für das Kirchhoffsche Gesetz ziemlich günstig; doch sollte dies nicht lange so bleiben. Denn 1887 machte Emden[2]) darauf aufmerksam, dass über den Sinn der Abweichungen vom v. Baboschen Gesetz für die einzelnen Salze ganz verschiedene Angaben vorliegen, und seine eigenen ausführlichen Messungen bringen ihn zu dem Ergebnis, dass für die von ihm untersuchten Salze das v. Babosche Gesetz zwischen 20 und 95° innerhalb der Versuchsfehler unbedingt gültig sei. Für ätherische Lösungen sprach schon 1886 Raoult[3]) auf Grund von Dampfspannungsmessungen innerhalb eines Intervalles von 20° dasselbe aus.

Doch nicht lange blieben diese Resultate unangefochten. Die Dampftensionen wässeriger Lösungen studierte Tammann[4]) 1887 sehr eingehend bei 100°; er machte auf die vielen Fehlerquellen der barometrischen Methode aufmerksam und verbesserte dieselbe so weit, dass der Fehler nach seiner Angabe 0·5 mm nicht überschreitet. Durch Kombination mit Beobachtungen bei anderen Temperaturen (besonders Gefrierpunktsbestimmungen von De Coppet und Rüdorff) findet er Abweichungen vom v. Baboschen Gesetz, die er graphisch konstatiert, indem er die relativen Erniedrigungen (genauer die Quotienten $\left(\frac{\text{Erniedrigung}}{\text{Konzentration}}\right)$ als Funktion der Konzentration aufträgt; die auf verschiedene Temperaturen bezüglichen Kurven ordnen sich dann (fast immer vollständig) über oder untereinander, indem sich hierbei kleine Beobachtungsfehler leichter ausgleichen. Die Lage der (meist auf die Siedetemperatur und Gefriertemperatur bezogenen) Kurven zu einander erwies sich bei 50 Salzen als mit der Kirchhoffschen Formel stimmend; nur vier Ausnahmen schienen vorzuliegen. Im übrigen ist diese Arbeit dadurch sehr wertvoll, dass sich in ihr überhaupt das ganze bis damals vorhandene Material über die Kirchhoffsche Theorie der Verdünnungswärmen zusammengefasst und verarbeitet findet. 1889 verteidigt dann

[1]) Phil. Mag. **22**, 502 (1886).
[2]) Wied. Ann. **31**. 145 (1887).
[3]) Compt. rend. **103**, 1125; Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 369 (1888).
[4]) Mém. Acad. Pétersbourg **35**, Nr. 9 (1887).

Tammann[1]) seinen Standpunkt und seine Resultate ausdrücklich gegen die oben erwähnten Untersuchungen von Raoult und Emden. Des ersteren Zahlen ergeben in einigen Fällen deutlich eine Übereinstimmung mit dem Kirchhoffschen Satze: ätherische Lösungen von Perchloräthan und Benzoësäure zeigen mit steigender Temperatur zwischen 0 und 20° eine Abnahme von $\frac{P}{P_0}$ um 1 %, und beide Lösungen bilden sich der Theorie entsprechend unter Wärmeabsorption. Emdens Beobachtungen dagegen zeigen in höherer Temperatur starke einseitige Versuchsfehler auf, wie Tammann ausführlich nachweist und begründet. Daher hält er seinen Beweis für die qualitative Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes völlig aufrecht. Emdens[2]) Entgegnung vermag die Behauptungen Tammanns nicht zu widerlegen.

Um dieselbe Zeit etwa, 1888, gab Duhem[3]) eine neue Ableitung der Kirchhoffschen Formel auf Grund der Theorie des thermodynamischen Potentials, indem er eingehend zeigte, dass eine durch das Verdünnen eingeleitete Reaktion (Hydratation, Dissociation) sie durchaus nicht beeinflusse; die Änderungen der Gesamtenergie (Dissociationswärme etc.), die hierdurch hervorgerufen werden, verschmelzen eben alle in die eine beobachtete Verdünnungswärme.

1891 untersuchte Dieterici[4]) bei 0° die Dampfspannungen wässeriger Salzlösungen nach einer kalorimetrischen Methode, die die bis dahin noch nie erlangte Genauigkeit von 0·003 mm Quecksilber gewährleisten sollte. Auf Grund einer Vergleichung seiner Zahlen mit den Tammannschen auf 100° bezüglichen behauptete er nun die strenge Gültigkeit des v. Baboschen Gesetzes und konstatierte einen Widerspruch mit der Kirchhoffschen Gleichung. Doch berichtigte Dieterici[5]) bald darauf selbst seine auf dieser Experimentalarbeit fussenden Schlüsse. Er wandte die Kirchhoffschen Überlegungen auf den Fall gesättigter Lösungen zur Berechnung ihrer Bildungswärme an, wobei sich allerdings ihr Charakter erheblich ändert, z. B. durch Eintreten des Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit. Aus der Differenz zwischen den unter Annahme der Gültigkeit des v. Baboschen Gesetzes gefundenen Lösungswärmen zu gesättigter Lösung und den wirklich beobachteten, die etwa 15—30 % ausmacht, ermittelt sich dann zahlenmässig die Abweichung von dem erwähnten Gesetz. Dieterici konstatierte so, dass das Verhältnis $\frac{P_0}{P}$ bei wässerigen Lösungen im Tem-

[1]) Wied. Ann. **36**, 692 (1889). [2]) Wied. Ann. **38**, 447 (1889).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 568 (1888).
[4]) Wied. Ann. **42**, 513 (1891). [5]) Wied. Ann. **45**, 207 (1892).

peraturintervall von 0—100° sich höchstens um 2 % ändert. Diese Änderungen sind nun für die Berechnung der Verdünnungswärmen die Grundlage; da hierfür Dietericis Messungen viel zu ungenau sind, unterliess er eine solche Rechnung ganz.

Im selben Jahre, 1892, jedoch glückte den beiden Forschern Th. Ewan und W. R. Ormandy[1]) die Bewältigung der Aufgabe. Sie ermittelten die Dampfdrucke der wässerigen Lösungen durch Bestimmung des Taupunktes der mit ihnen in Berührung stehenden feuchten Luft und die Benutzung der Regnaultschen Messungen. In dieser Weise untersuchten sie (ausser einigen *NaCl*-Lösungen vor allem) eine grosse Zahl $CuCl_2$-Lösungen bei 14·5, 16, 18 und 21°. Auf graphischem Wege wurden die wahrscheinlichsten Werte der Dampfdrucke bei drei Konzentrationen für die genannten vier Temperaturen ermittelt; ausserdem wurde noch der Wert bei der Gefriertemperatur (ca. — 2°, — 4°, — 10°) hinzugenommen, den man aus dieser mit Benutzung der Dampfdruck messungen für Eis von Ramsay und Young erhielt. Um nun die Kirchhoffsche Gleichung in der Gestalt:

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = -RT^2 \left\{ \frac{d}{dT} \ln P_0 - \frac{\partial}{\partial T} \ln P \right\} \qquad (7)$$

anzuwenden, wurden die Dampfdrucke P einer jeden der drei Lösungen bei den genannten Temperaturen t als Funktion von $t = T - 273$ in Magnusscher Weise dargestellt:

$$P = a \,.\, 10^{\frac{bt}{c+t}};$$

für die Abhängigkeit der Dampfdrucke P_0 des reinen Wassers von t wurden die Regnaultschen Messungen benutzt. Die Werte von $\frac{\partial Q}{\partial x}$ wurden für $t = 18°$ berechnet, da sich hierauf die Thomsenschen Wärmen beziehen. Die Ergebnisse sind:

β = g $CuCl_2$ in 1 g H_2O	$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_0}{P}$	$\frac{\partial Q}{\partial Q}$ ber. (*E.* und *O.*)	$\frac{\partial Q}{\partial x}$ gef. (*Th.*)
0·05	— 0·000065	0·61	0·22
0·1	129	1·21	0·78
0·2	313	2·94	2·48

Die Übereinstimmung ist völlig ausreichend; in der That lässt eine umgekehrte Berechnung der P mittels der Thomsenschen $\frac{\partial Q}{\partial x}$ nur

[1]) Journ. Chem. Soc. **61**, 769 (1892).

Fehler von 0·01 mm *Hg* übrig. Die Tabelle der beiden englischen Forscher wurde hier wiedergegeben, weil sie bis auf die Gegenwart das einzige Beispiel der wirklich gelungenen quantitativen Berechnung einer Verdünnungswärme nach der Kirchhoffschen Formel (in ihrer reinen Gestalt) darstellt, das die Litteratur seit 1858 aufzuweisen hat.

In neuerer Zeit ist die Kirchhoffsche Gleichung öfter in mehr beiläufiger Weise benutzt worden. So wandte sie Dieterici[1]) an, um die aus der Gefriertemperatur berechnete und auf sie bezügliche osmotische Arbeit konzentrierter Lösungen $A = RT \ln \frac{P_0}{P}$ (vgl. Gleich. 2) auf die Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels zu reduzieren. Die Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Dampfdruckarbeiten bei dieser Temperatur erwies sich bei $NaCl$, KCl, $CaCl_2$ — Depressionen bis zu 21°, resp. 12°, resp. 48° — als gut[2]).

Gleichzeitig mit Dieterici gab Th. Ewan[3]) dieselbe Anwendung, indem er auch noch die Veränderlichkeit der Verdünnungswärme mit der Temperatur in seiner Formel berücksichtigte; bei H_2SO_4-Lösungen — Depressionen bis zu 60° — konnte er ebenfalls eine glänzende Übereinstimmung nachweisen. In neuester Zeit hat Ewan[4]) seine die konzentrierten Lösungen betreffenden Anschauungen, deren eine Grundlage die Kirchhoffsche Gleichung bildet, noch weiter ausgeführt und an Rohrzucker verifiziert.

Am Schlusse dieser geschichtlichen Übersicht sei noch auf die Referate von Ostwald in der Zeitschrift f. physik. Chemie über Arbeiten aus dem besprochenen Gebiete hingewiesen, die durch ihr autoritatives Urteil sicherlich auch viel zur Klärung der Frage beigetragen haben, sowie auf die sehr knappe und inhaltsreiche Darstellung der Sachlage in Nernsts Theoretischer Chemie[5]).

Da nach dem Voraufgegangenen die quantitative Anwendung der Kirchhoffschen Formel zur Berechnung von Verdünnungswärmen nur einmal glückte, so ist es einigermassen erklärlich, wenn auch neuerdings noch Zweifel und absprechende oder unberechtigte Urteile laut werden. So äusserte sich z. B. Grätz 1896 in Winkelmanns Handbuch der Physik[6]) in folgender, durch die obige Darstellung wohl widerlegten

[1]) Wied. Ann. **52**, 263 (1894).

[2]) Vergl. die sehr durchsichtige kurze Wiedergabe in Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.), 161, wo auch die Übereinstimmung bei *KCl* auf Grund der guten Roloffschen Gefrierpunktsmessungen gezeigt ist.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 409 (1894).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 22 (1900). [5]) (2. Aufl.) S. 117.

[6]) II, 2, 515.

Weise: „Die Gleichung entspricht der Erfahrung nicht besonders; der Grund ist bisher unbekannt." Herr Prof. Abegg regte mich daher zu der Frage an, ob es sich vielleicht ermöglichen liesse, die in Rede stehende Formel in anderer Weise als bisher, nämlich nur auf Grund von Siedepunkts- und Gefrierpunktsbestimmungen ohne Zuziehung von Dampfdrucken, qualitativ oder gar quantitativ zur Berechnung der Wärmen zu benutzen, und dies soll im folgenden versucht werden. Zugleich sei es mir vergönnt, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für seine liebenswürdige Unterstützung mit vielen Ratschlägen bei der Behandlung dieser Aufgabe meinen herzlichen Dank abzustatten.

Die Verwendung von Gefrierpunktsbestimmungen für unser Problem ist nicht neu; doch erst seit Nernsts und Abeggs grundlegender Arbeit (1894) stehen hier auf bis 10^{-4}° genaue Messungen zu Gebote. Berücksichtigt man nun, dass einer wässerigen Normallösung eines Nichtelektrolyten die grosse Gefrierpunktsdepression von 1·84°, dagegen die kleine Dampfdruckverminderung bei 0° von 0·0832 mm (nach Dietericis[1]) Angabe), mit dem wahrscheinlichen Fehler + 0·001 mm bei den genauesten Dietericischen Messungen, entspricht, so muss man ohne weiteres der ersteren Messmethode den Vorrang zuerkennen (vgl. auch die ausführliche Kritik von Abegg[2])). Die Behauptung von Smits[3]), die Fehlergrenze auf 0·00024 mm *Hg* herabgesetzt zu haben, scheint auf Täuschung zu beruhen (vgl. später). Siedepunktsänderungen lassen sich seit 1889 mit dem Beckmannschen Apparat recht genau bestimmen. Tammanns Dampfspannungsmessungen bei 100° haben einen Fehler von ± 0·5 mm; dieses würde einer Unsicherheit in der Siedepunktsbestimmung von + 0·020° entsprechen, die wohl im normalen Falle nicht im entferntesten erreicht wird. 1900 machte nun Smits[3]) auch Präzisionssiedepunktsmessungen möglich, indem er die sehr störende Schwankung des Atmosphärendrucks durch die Benutzung eines Manostaten eliminierte. So scheint jetzt die Siedepunktserhöhung einer Lösung mit einem Fehler von höchstens ± 0·0015° bestimmbar; die Genauigkeit der Tammannschen Messungen ist hiermit also vielmal übertroffen. Die beabsichtigte Behandlungsweise des Kirchhoffschen Gesetzes dürfte daher hinsichtlich der Sicherheit der experimentellen Grundlagen recht günstig erscheinen.

Die der Untersuchung zu Grunde gelegten Messungen wurden zum grössten Teil der Litteratur entnommen, die ich überhaupt möglichst vollständig auszunützen suchte. Doch war das gefundene Material

[1]) Wied. Ann. **62**, 616 (1897). [2]) Wied. Ann. **64**, 486 (1898).
[3]) Proc. Roy. Ac. Amsterdam 1900.

durchaus nicht so umfangreich, wie man bei der Zahl der einschlägigen Arbeit hätte meinen sollen. Die Gefrierpunktsbestimmungen verschiedener Autoren bearbeiteten häufig dieselben Körper und bezogen sich oft — weil ganz andere Zwecke verfolgend — nur auf sehr verdünnte Lösungen; diese konnten aber nicht berücksichtigt werden, da die ihnen korrespondierenden Siedepunktsbestimmungen ja ganz ungenau wären. Im übrigen wurden hier, wofern mehrere vorlagen, natürlich immer die am einwandsfreiesten erscheinenden Messungen verwandt. Brauchbare Siedepunktsangaben waren überhaupt nicht in grosser Anzahl vorhanden, und gar gering erwies sich die Zahl derer, die sich auf Körper bezogen, deren zugehörige Gefrierpunktsdepressionen bekannt waren. Aus diesem letzteren Grunde war auch die Anzahl der Lösungsmittel beschränkt, die in Betracht kommen konnten: Äther, Alkohol etc. fielen fort; es blieben nur Wasser, Benzol und Eisessig. Einige Siedepunktsbestimmungen an wässerigen konzentrierten Lösungen rühren von mir selbst her; sie wurden mit dem verbesserten Beckmann-Apparat ausgeführt. Die Konzentration wurde wegen des im Kühler etc. zurückbleibenden Wassers empirisch korrigiert; die Erhöhungen dT in den Tabellen geben aber die in Bezug auf abgetrennte *Hg*-Masse und herausragenden Faden unkorrigierte Thermometerablesung; die Korrektion hierfür wurde erst bei der Berechnung der $\ln \frac{P_0}{P}$ durch Multiplikation mit 1·030 vorgenommen (nach Grützmacher[1]). Die zur Vergleichung nötigen Verdünnungswärmen wurden auch aus der Litteratur entnommen; für einige Substanzen habe ich solche in angenäherter Weise nach dem Verfahren von Nernst[2]) bestimmt.

Was nun die Art der Berechnung, und zwar zuerst den Übergang von der Siedepunktserhöhung dT zu der Dampfdruckerniedrigung $\ln \frac{P_0}{P}$ anbelangt, so braucht man nur in einer Tabelle der Siedetemperaturen des Lösungsmittels bei verschiedenen Drucken die Temperatur T für $P = 760$ mm aufzusuchen und dann den zu $T + dT$ gehörenden Druck P_0; damit ergiebt sich $\ln \frac{P_0}{P} = \log \frac{P_0}{P} \cdot \ln 10$. Diese Methode hat gegenüber der Berechnung mittels der Clausiusschen Gleichung den Vorzug, dass man keine unbewiesenen und oft falschen Annahmen braucht (wie z. B. dass der Dampf des Lösungsmittels bei dessen Siede-

[1]) Mitgeteilt bei Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 253 (1896).

[2]) Theoretische Chemie (2. Aufl.) S. 550; an Stelle des Probiercylinders befand sich eine ca. 70 ccm fassende dünnwandige Glaskugel.

temperatur den Gasgesetzen gehorche, was bei Wasser und Benzol mit einigen Prozenten, bei Eisessig mit ca. 60 % Fehler zutrifft). Für Wasser als Lösungsmittel liess sich die von Landolt und Börnstein ausführlich mitgeteilte Tabelle der Regnaultschen Messungen gut verwerten. Für Benzol wurden einige Dampfdruckwerte nach den ebendort angegebenen Messungen Youngs (1889) (mit Berücksichtigung der höheren Differenzen natürlich) interpoliert, für Eisessig nach den Messungen Ramsays und Youngs (1886) aus ihrer Interpolationsformel[1]) berechnet, und dann für beide Substanzen die Proportionalitätsfaktoren γ zwischen $\ln \frac{P_0}{P}$ und dT in der Nähe des Siedepunktes 80·1°, resp. 118·1°, soweit erforderlich, ermittelt (so dass also: $\ln \frac{P_0}{P} = \gamma . dT$ ist):

Benzol, Siedetemp.		Eisessig, Siedetemp.	
dT	γ	dT	γ
0	0·03087	0	0·03062
1	0·03079	1	0·03059
2	0·03071	2	0·03054
		3	0·03046

Schwieriger ist bekanntlich die Ermittelung der Dampfdruckerniedrigung $\ln \frac{P_0}{P}$ einer Lösung aus ihrer Gefrierpunktserniedrigung. Man kann zwar auch hier direkt vorgehen: der Dampfdruck P der Lösung bei ihrer Gefriertemperatur ist ja gleich dem von Eis bei derselben Temperatur; ausserdem müsste man den Dampfdruck P_0 reinen Lösungsmittels in unterkühltem Zustande für die Gefriertemperatur der Lösung kennen; dann hätte man $\ln \frac{P_0}{P}$. Zwar sind z. B. für Wasser von Fischer und später Juhlin, für Benzol von Ferche die Drucke des festen Stoffes und der unterkühlten Flüssigkeit gemessen worden; doch ist ihre hier Ausschlag gebende Differenz begreiflicherweise sehr unsicher. Empfehlenswerter ist daher jedenfalls die Berechnung von $\ln \frac{P_0}{P}$ auf Grund der Clausiusschen Gleichung, wie sie Guldberg[2]) schon 1870 lehrte. Ist nämlich T der Gefrierpunkt der Lösung, λ die molekulare Verdampfungswärme und p der Dampfdruck des unterkühlten Lösungsmittels bei T^0, σ die molekulare Sublimationswärme und p_1 der Dampfdruck des Eises bei T^0, so kann man für beide Zustände die Gleichung von Clausius ansetzen und in ihr gleich die Gasgesetze einführen (was für Wasserdampf von 0° von Dieterici ausdrücklich ex-

[1]) Ihre Konstanten wurden aus Winkelmanns Handbuch der Physik II, 2 entnommen. [2]) Forh. Vidensk.-Selsk. Christiania 1870.

perimentell als zulässig erwiesen):

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}, \qquad \frac{d\ln p_1}{dT} = \frac{\sigma}{RT^2},$$

wo $R = 1{\cdot}991$; mithin durch Subtraktion und wegen $\sigma - \lambda = \varrho$, wo ϱ die molekulare Schmelzwärme des Eises bei T^0 ist:

$$\frac{d\ln\frac{p}{p_1}}{dT} = -\frac{\varrho}{RT^2};$$

also, da $\ln\frac{p}{p_1} = \ln\frac{P_0}{P}$ ist:

$$\ln\frac{P_0}{P} = -\frac{1}{R}\int\frac{\varrho}{T^2}\,dT + C;$$

oder, wenn man berücksichtigt, dass für den Gefrierpunkt T_0 des reinen Lösungsmittels die linke Seite Null ist, ferner $\varrho = Mw$ einführt, wo w die gewöhnliche Schmelzwärme und M das Molekulargewicht des Lösungsmittels ist:

$$\ln\frac{P_0}{P} = \frac{M}{R}\int_T^{T_0}\frac{w}{T^2}\,dT,$$

w hat als Temperaturfunktion angenähert die Form:

$$w = w_0 + a(t - t_0),$$

wo t und t_0 die Temperatur T und T_0 in gewöhnlicher Zählung bedeuten, oder:

$$w = w_0 + a(T - T_0), \text{ oder:}$$
$$w = W_0 + aT, \text{ wo } W_0 = w_0 - aT_0.$$

Durch Einsetzen dieses Ausdruckes wird die Integration ausführbar, und man erhält den Wert von $\ln\frac{P_0}{P}$ für die Temperatur T des Gefrierpunktes der Lösung:

$$\ln\frac{P_0}{P} = \frac{M}{R}\left[\frac{W_0}{T_0}\cdot\frac{\tau}{T} + a\,.\ln\left(1+\frac{\tau}{T}\right)\right],$$

wo $\tau = T_0 - T$ die Gefrierpunktsdepression ist. w_0, die Schmelzwärme des Eises beim Gefrierpunkt T_0 des reinen Lösungsmittels, kann hierbei aus der Raoultschen Konstanten E berechnet werden: $w_0 = \frac{RT_0^{\,2}}{100E}$. a, die Temperaturvariation der Schmelzwärme bei T_0, folgt nach dem 1. Hauptsatze aus: $a = c_l - c_f$, wo c_l die spezifische Wärme des flüssigen, c_f die des festen Lösungsmittels ist. Durch Reihenentwickelung erhält man aus obiger Formel für $\ln\frac{P_0}{P}$ eine zur Zahlenrechnung geeignetere:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \tau . \frac{M}{R} \left[\left(\frac{W_0}{T_0} + a \right) \frac{1}{T} - \frac{a}{2} . \frac{\tau}{T^2} + \frac{a}{3} . \frac{\tau^2}{T^3} \cdots \right].$$

Die hierbei verwandten Daten sind folgende:

1. Für Wasser als Lösungsmittel. $M = 18$; $T_0 = 273^0$; $w = 80{\cdot}7$ 15°-cal. bei 273° (aus $E = 18{\cdot}4$ berechnet, stimmt mit der direkten Messung von Bunsen 80·59 15°-cal.); $a = 1{\cdot}007 - 0{\cdot}503$ (c_l nach Bartoli und Stracciati, Lüdin, Rowland, c_f nach Person) $= 0{\cdot}504$ cal. bei 273° (stimmt mit der direkten Messung 0·51 von Person und von Petterson); also $W_0 = -56{\cdot}9$ cal.

2. Für Benzol als Lösungsmittel. $M = 80{\cdot}07$; $a = c_l - c_f = 0{\cdot}31705 - 0{\cdot}2032 = 0{\cdot}1139$; $w_0 = 30{\cdot}18$ cal. bei $T_0 = 278{\cdot}43^0$ (alles nach Ferche); also: $W_0 = -1{\cdot}53$ cal.

3. Für Eisessig als Lösungsmittel. $M = 60{\cdot}04$; $a = c_l - c_f = 0{\cdot}475 - 0{\cdot}345 = 0{\cdot}130$ (nach Abbeg[1]), $w_0 = 46{\cdot}42$ cal. bei $T_0 = 289{\cdot}6^0$ (nach De Visser); also $W_0 = +8{\cdot}77$ cal.

Im folgenden sind die Proportionalitätsfaktoren δ zwischen $\ln \frac{P_0}{P}$ und der Depression τ für die drei Lösungsmittel berechnet worden (so dass also $\ln \frac{P_0}{P} = \delta . \tau$ ist):

Wasser		Benzol	
τ	δ	τ	δ
0	0·00979	0	0·01565
1	980	1	1568
2	980	2	1571
3	981	3	1574
4	981	4	1578
5	982	5	1581
6	982		
7	983	Eisessig	
8	984	0	0·01664
9	984	1	1668
10	984	2	1672
11	985	3	1676
12	985	4	1680
		5	1683

Benutzt man die von Arrhenius[2]) angegebene Formel der Schmelzwärme des Wassers, die rein experimentell begründet ist:

$$w = 79{\cdot}7 + 0{\cdot}475\ t,$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 243 (1894).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 90 (1892).

so werden sämtliche Werte von δ und also auch von $\ln \frac{P_0}{P}$ um circa 1·4 % kleiner.

Die zu den einzelnen $\ln \frac{P_0}{P}$ gehörigen Konzentrationen wurden in einheitlicher Weise umgerechnet; es wurde die am meisten benutzte und für thermodynamische Anwendungen sehr zweckmässige Raoultsche Zählung gewählt: $n = \frac{\text{Mole}}{1000 \text{ g Lösungsmittel}}$.

Die auf Volume bezogenen Arrheniusschen Konzentrationen konnten meist mittels der von Loomis gegebenen spezifischen Gewichte korrigiert werden; für Dextrose und Lävulose (bei den Gefrierpunkten nach Abegg) wurde ihr spezifisches Volum im gelösten Zustande bei 0° von mir bestimmt und zur Berechnung benutzt ($v = 0{\cdot}640$ für Dextrose, $v = 0{\cdot}637$ für Lävulose; vergl. Abegg[1]) über die Rechnungsweise und ihre Berechtigung).

Die Siedepunktserhöhungen dT, resp. Gefrierpunktsdepressionen τ, aus denen die $\ln \frac{P_0}{P}$ durch Multiplikation mit einem fast konstanten Faktor entstanden, geben offenbar den Massstab zur Feststellung des Gewichts der relativen Spannungserniedrigungen bei wechselnder Konzentration; daher sind sie in den später folgenden Tabellen immer beigefügt worden.

Nachdem in geschilderter Weise die $\ln \frac{P_0}{P}$ als Funktionen der n bei der Siedetemperatur wie bei der Gefriertemperatur ermittelt waren, wurden sie graphisch zu der S-, resp. G-Kurve ausgeglichen. Die gegenseitige Lagerung dieser beiden Linien zu einander, die offenbar beide im Nullpunkt beginnen (für reines Lösungsmittel, $n = 0$, ist $\ln \frac{P_0}{P} = 0$ für jedes T) und allmählich — meist fast geradlinig — divergieren, gestattet ohne weiteres die qualitative Prüfung der Kirchhoffschen Formel; ferner lässt sich bei genügend grossem Massstabe — und wenn die Genauigkeit der Versuche dies als aussichtsvoll gestattet — die Differenz der Logarithmen auf der S- und der G-Kurve für dieselben Konzentrationen, d. i. $d \ln \frac{P_0}{P}$ und somit auch $\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT}$, quantitativ entnehmen. Weil die Kurven, wie schon ihre kurze Beschreibung verrät, wenig Bemerkenswertes bieten und nur bei sehr genauer Ausführung Wert haben, ist ihre Mitteilung unterblieben. Indem man nun

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15, 215** (1894).

$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT}$ durch eine einfache Formel als Funktion von n ausdrückt, dann zu der Konzentrationszählung x $\left(\text{mittels } x = \frac{55{\cdot}5}{n}\right)$ übergeht, kann man integrale Verdünnungswärmen aus der Kirchhoffschen Formel in der Gestalt (5), wo jetzt die Integration ausführbar ist, berechnen und mit der Erfahrung vergleichen. Diese Wärmen werden sich offenbar auf die Mitteltemperatur zwischen Gefrier- und Siedepunkt beziehen. Doch soll dies noch etwas genauer untersucht werden. Aus:

$$\frac{\partial Q(x)}{\partial x} = -RT^2 \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T} \tag{4}$$

folgt durch Integrieren nach T (wobei $\frac{\partial Q}{\partial x}$ allgemein als Temperaturfunktion gedacht sei) von T_0 und T_1:

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{\partial Q(x)}{\partial x} dT = -R \int_{T_0}^{T_1} T^2 \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T} dT. \tag{8}$$

Nun darf man für die linke Seite setzen:

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{\partial Q(x)}{\partial x} dT = \left[\frac{\partial Q}{\partial x}\right]_{T_\mu} (T_1 - T_0),$$

wo $\left[\frac{\partial Q}{\partial x}\right]_{T_\mu}$ den Mittelwert von $\frac{\partial Q}{\partial x}$ im Intervalle (T_0, T_1) bedeutet, der notwendig in einem Punkte T_μ desselben erreicht werden muss. Das Integral der rechten Seite von (8) gestattet, wofern $\frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}$ und damit $\frac{\partial Q}{\partial x}$ innerhalb (T_0, T_1) das Zeichen nicht wechselt, die Umformung:

$$\int_{T_0}^{T_1} T^2 \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T} dT = T_m^2 \cdot \int_{T_0}^{T_1} \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T} dT = T_m^2 \cdot \left[\left(\ln \frac{P_0}{P}\right)_{T_1} - \left(\ln \frac{P_0}{P}\right)_{T_0}\right],$$

wo T_m^2 den Mittelwert von T^2 darstellt, der unter der gemachten Voraussetzung ebenfalls notwendig in einem Punkte T_m des Intervalles (T_0, T_1) erreicht werden muss.

Nun giebt Gleichung (8) sofort die exakte Beziehung:

$$\left[\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}\right]_{T_\mu} = -RT_m^2 \cdot \frac{\left(\ln \frac{P_0}{P}\right)_{T_1} - \left(\ln \frac{P_0}{P}\right)_{T_0}}{T_1 - T_0}. \tag{9}$$

Hierin ist T_u im allgemeinen mit T_m nicht identisch. Der Fall der Identität in jedem Temperaturgebiet tritt offenbar nur ein — ausser wenn T_1 und T_0 sehr nahe gleich sind —, wenn:

$$\ln \frac{P_0}{P} = aT + b,$$

d. h. $\ln \frac{P_0}{P}$ eine lineare Funktion von T ist. Dann wäre:

$$\frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T} = a$$

konstant (aber natürlich noch von x abhängig) und (4) gäbe:

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = -Ra \,.\, T^2 = c \,.\, T^2,$$

wo c konstant; es müssten also die differentialen Verdünnungswärmen in jedem beliebigen Konzentrationspunkt x mit zunehmender Temperatur dem Betrage nach wachsen (von 273 bis 373° etwa auf das Doppelte). Dieses Verhalten zeigen sie nun aber sicher nicht immer; vielmehr konstatierte z. B. v. Stackelberg[1]) bei vielen Salzen, dass der Betrag derselben bei abnehmender Temperatur stark zunimmt. Jene Hypothese der Linearität ist also wohl meist ganz unrichtig. Trotzdem bleibt hier, da der Logarithmus nur bei zwei Temperaturen bekannt ist, kaum etwas anderes übrig, als notgedrungen:

$$T_u = T_m = \frac{T_0 + T_1}{2}$$

zu setzen, wo nun T_0 den Gefrier- und T_1 den Siedepunkt bedeute, und dann nach (9) durch Integration die Berechnung vorzunehmen, die natürlich nur ein näherungsweises Resultat ergeben kann. Dieses ist die Schattenseite der hier eingeschlagenen Methode, die unter ungünstigen Umständen den Vorteil der sicheren experimentellen Basis zum beträchtlichen Teil wieder aufheben kann.

Zur Vergleichung mit der Erfahrung ist also für wässerige Lösungen z. B. Kenntnis der Verdünnungswärmen bei 50° erforderlich. Bei einigen Salzen sind sie für diese Temperatur experimentell bekannt. Doch sind sonst die betreffenden Wärmen meist bei Zimmertemperatur bestimmt worden. Dann würde man zu einer Umrechnung auf 50° ihrer Temperaturvariation benötigen; diese wird nach dem ersten Hauptsatz durch die Differenz der Wärmekapazitäten des Systems „Lösung und Verdünnungswasser“ vor und nach der Vermischung dargestellt. Im übrigen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 533 (1898).

sei hier noch einmal auf die Beobachtung v. Stackelbergs[1]) hingewiesen, dass die Verdünnungswärmen mit steigender Temperatur bei vielen Salzen rapid dem Betrage nach abnehmen, und es sei dies durch einige seiner Arbeit entnommene und auch sonst hier interessierende Zahlen[2]) anschaulich gemacht:

x	KCl; $Q_{x_1}^{x_2}$	
	18°	0°
∞		
100	— 110	— 297
25	— 230	— 524

x	$NaCl$; $Q_{x_1}^{x_2}$	
	18°	0°
∞		
100	— 200	— 285
50	— 96	— 233
25	— 178	— 296
12·5	— 247	— 453

x	KNO_3; $Q_{x_1}^{x_2}$	
	15°	0°
∞	—	— 750
200	— 337	— 375
100	— 510	— 750
50		

Die häufig in der Litteratur anzutreffenden Äusserungen von der geringen Veränderlichkeit der Verdünnungswärmen mit der Temperatur entsprechen also im allgemeinen nicht den Thatsachen. Völlig zutreffend sind sie jedoch in dem speziellen Falle der idealen konzentrierten Lösungen Nernsts[3]), bei denen $A = U$ ist; dann ist nämlich nach dem 2. Hauptsatz $\frac{dA}{dT} = 0$, also auch $\frac{dU}{dT} = 0$, d. h. nach (1):

$$\frac{d}{dT} \cdot \left(\frac{\delta Q}{\delta x}\right) = 0.$$

Ein Beispiel bilden wässerige H_2SO_4-Lösungen von der Konzentration $n = 0{,}5$ an bis zu beliebig höheren (vgl. S. 31, Anm.).

Ehe nun an die Mitteilung der auf dem geschilderten Wege erhaltenen Ergebnisse gegangen wird, sei nochmals und genauer bemerkt, dass bei der Ausführung zuerst alle auf Grund der Siedepunkts- und Gefrierpunktsbestimmungen der Litteratur qualitativ oder quantitativ ermittelbaren Verdünnungswärmen zusammengestellt wurden; natürlich war hierbei eine gewisse Buntscheckigkeit im Aussehen des Ganzen

[1]) Loc. cit.

[2]) Experimentell bestimmt von v. Stackelberg, Scholz und Staub.

[3]) Theoret. Chemie (2. Aufl.), S. 162 und 37; Wied. Ann. **53**, 57 (1894).

wegen des verschiedenen Wertes und der sonstigen Heterogenität der benutzten Beobachtungen nicht zu vermeiden. Nach der theoretischen Bearbeitung der Wärmen wurden dann die entsprechenden kalorimetrischen Messungen aufgesucht; dieses Vergleichsmaterial ist leider ebenfalls sehr heterogen und oft nur notdürftig verwendbar; manchmal fehlt es gänzlich. Daher ist bei den einzelnen Stoffen eine Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes nur in sehr verschiedenem Grade möglich. Demgemäss sind im folgenden die Substanzen – ausser nach den Lösungsmitteln — nach dem Gesichtspunkt gruppiert worden, ob sie eine quantitative oder eine qualitative Vergleichung mit der Theorie zulassen, oder ob wegen Fehlens thermochemischer Angaben eine solche der Zukunft überlassen bleiben muss.

I. Lösungsmittel Wasser.

A. Quantitative Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung möglich.

Hierher gehören die Lösungen von *KCl*, KNO_3 und *NaCl*. Denn einerseits hat Smits[1]) gerade für diese Stoffe — und nur für diese — seine Präzisionssiedepunkte bestimmt, und auch die zugehörigen Gefrierpunkte sind sehr genau bekannt. Andererseits hat Winkelmann[2]) für sie die Lösungswärmen bei 50° bestimmt, aus denen man sofort die hier gebrauchten Verdünnungswärmen bei 50° entnehmen kann. Es liegen also hier die experimentellen Daten vollständig und in ausser-gewöhnlicher Genauigkeit vor.

KCl.

Es wurden die Gefrierpunktsbestimmungen von Raoult[3]) verwandt, die nach seiner Angabe sehr gut mit dem Mittel der anderen Forscher stimmen, und für konzentriertere Lösungen diejenigen von Roloff[4]), die mit Jones und Kistiakowski stimmen; die Siedepunkte sind von Smits (s. oben) und für konzentrierte Lösungen von Roloff[5]) ermittelt worden.

Gefrierpunkte nach Raoult.

n	0·0145	0·0291	0·0584	0·1172	0·2365	0·481	1·000
τ	0·0509	0·1031	0·2026	0·4007	0·7991	1·6012	3·2864
$\ln \frac{P}{P_0}$	0·00050	0·00101	0·00198	0·00393	0·00783	0·01570	0·03224

[1]) Proc. Roy. Acad. Amsterdam, June 20, 1900.
[2]) Pogg. Ann. **149,** 1 (1873). [3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27,** 617 (1898).
[4]) Ztschr. f. physik. Chem. **18,** 572 (1895). [5]) Ztschr. f. physik. Chem. **11, 7** (1893).

Gefrierpunkte nach Roloff (die höheren Konzentrationen nicht verwandt).

n	0·1120	0·2424	0·413	0·822	1·047	1·438	1·948	2·254
τ	0·384	0·827	1·389	2·721	3·437	4·696	6·37	7·34
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00376	0809	1362	2666	3370	4600	6250	7220

Siedepunkte nach Smits.

n	0·0504	0·1008	0·5037	1·007
dT	0·050	0·091	0·455	0·926
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00182	0327	1632	3316

Siedepunkte nach Roloff (interpoliert).

n	0·067	0·134	0·201	0·268	0·402	0·536	0·670	0·804
dT	0·056	0·104	0·165	0·214	0·343	0·467	0·589	0·712
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·0020	037	060	077	123	167	211	255

n	0·938	1·072	1·206	1·340	1·474	1·608	1·742	1·876	2·012
dT	0·838	0·964	1·092	1·223	1·356	1·489	1·623	1·757	1·892
$\ln \frac{P_0}{P}$	299	345	390	437	484	534	581	629	677

Die graphische Darstellung zeigt, dass die Roloffschen Gefrierpunktsmessungen im gemeinsamen Intervall gut mit den Raoultschen zusammenstimmen. Die Siedepunkte nach Roloff dagegen geben in niedrigen Konzentrationen, wo sie prozentisch ungenauer sind, beständig kleinere Werte als die Präzisionsmessungen nach Smits; in hohen Konzentrationen dagegen fallen sie auf die extrapolierte Kurve jener. Daher ergiebt sich nach graphischer Ausgleichung, dass die S-Kurve ganz über der G-Kurve liegt, was in hohen Konzentrationen sehr deutlich ist; dieses Verhalten spricht für eine negative Verdünnungswärme bei 50°, wie sie auch wirklich vorhanden ist. Im genaueren entnimmt man:

n	$d \ln \frac{P_0}{P}$	dT	$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT}$	$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT}$ ber.
1·00	7·0.10⁻⁴	104	6·7.10⁻⁶	6·4.10⁻⁶
1·50	15·0 „	106	14·2 „	14·4 „
2·00	28·0 „	109	25·7 „	25·6 „

Nun kann mit guter Annäherung gesetzt werden:

$$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT} = a \,.\, n^2, \text{ wo } a = 6{\cdot}4 \,.\, 10^{-6}.$$

Die Kolumne „$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT}$ ber.“ enthält die sich so ergebenden Werte, die sich den beobachteten gut anschliessen.

Mittels $n = \frac{55{\cdot}5}{x}$ erhält man:

$$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT} = \frac{c}{x^2}, \text{ wo } c = 0{\cdot}0197;$$

also folgt durch Einsetzen in Gleichung (5) und Ausführung der Integration:

$$\{Q(x_2) - Q(x_1)\}_{50^0} = -RT^2 . c . \left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right);$$

nun ist bei 50°:

$$RT^2 = 2 . 104000 = 208000;$$

also: $$RT^2 c = 208000 . 0{\cdot}0197 = 4100.$$

Die theoretisch sich ergebende Formel für die Verdünnungswärme des *KCl* bei 50° ist also:

$$\{Q(x_2) - Q(x_1)\}_{50^0} = -4100\left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right).$$

Andererseits ist nach Winkelmann[1]) die Lösungswärme von 1 g *KCl* bei 50° als Funktion des Prozentgehaltes p der entstehenden Lösung[2]):

$$\lambda_{50} = -45{\cdot}3 + 0{\cdot}1\,p \quad (3{\cdot}0 \leqq p \leqq 29{\cdot}4).$$

Da also hier 1 g *KCl* in $\frac{100}{p}$ g Wasser gelöst ist, so führt zur Konzentrationsrechnung x die Beziehung über:

$$x = \frac{74{\cdot}6 . 100}{p . 18} = \frac{41{\cdot}4}{p}.$$

Also ist:

$$\lambda_{50} = -45{\cdot}3 + \frac{41{\cdot}4}{x},$$

woraus die Verdünnungswärme auf 1 g *KCl* bezogen folgt:

$$\lambda(x_2) - \lambda(x_1) = -41{\cdot}4\left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right),$$

oder, auf 1 Mol *KCl* bezogen:

$$\{Q(x_2) - Q(x_1)\}_{50} = -3090\left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right).$$

Die Übereinstimmung zwischen der obigen theoretischen und dieser empirischen Verdünnungswärmeformel ist eine zufriedenstellende, wenn man berücksichtigt, dass auch bei der Lösung von der Konzentration $2n$ die Differenz der Logarithmen für das Intervall von 109° nur 4·4 %

[1]) Loc. cit.

[2]) Das Korrektionsglied 0·1 p, aus dem sich die Verdünnungswärmen berechnen, beträgt im günstigsten Falle 2·9 Kal.: nimmt man daher einen mittleren Fehler der Beobachtungen von 0·3 Kal. an, so wäre die Konstante 0·1 um ca. 9 % unsicher.

ihres ganzen Betrages ausmachte. Ferner zeigt auch der Umstand, dass sich das relativ komplizierte Gesetz einer quadratischen Abhängigkeit der Ordinatendifferenz der Kurven von n konstatieren liess, welches dann auf die Winkelmannsche lineare Formel führte, dass die Gestalt der S- und G-Linien auf dem eingeschlagenen Wege schon mit ziemlicher Genauigkeit bestimmbar ist. Ich möchte selbst geradezu glauben, dass die berechneten mittleren Verdünnungswärmen an sich wohl auf circa 10% sogar sicher sind; nur ihre Deutung, die Beantwortung der Frage, zu welcher Mitteltemperatur sie denn gehören, bringt eine grössere Unsicherheit herein.

KNO_3.

Messungen von Gefrierpunkten liegen hier leider nur für verdünnte Lösungen vor, von Loomis[1]; die Siedepunkte sind von Smits[2] beobachtet.

Gefrierpunkte nach Loomis.

n	0·01	0·02	0·025	0·0498	0·0994	0·1978
τ	0·0346	0·0703	0·0865	0·1705	0·3314	0·6388
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00034	069	085	167	324	626

Siedepunkte nach Smits.

n	0·0499	0·0998	0·4991	0·7486	0·9981
dT	0·051	0·095	0·450	0·648	0·858
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00185	0344	1617	2322	3075

Die S-Kurve ordnet sich entsprechend der bei 50° vorhandenen negativen Verdünnungswärme über die G-Kurve, und zwar auch dort, wo die dT nach Smits nur 0·051°, resp. 0·095° betragen, was die Exaktheit seiner Messungen bezeugt. Weil aber die Gefrierpunkte nicht weit genug reichen, werde in quantitativer Beziehung nur die eine grösste Differenz abgelesen:

n	$d \ln \frac{P_0}{P}$	$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT}$,
0·2	$2{\cdot}5.10_{-4}$	$2{\cdot}5.10^{-6}$

die wegen der schon früh starken Divergenz der Kurven, die sie ausdrückt, eine gewisse Genauigkeit besitzt.

Legt man nun von vornherein — weil die Daten anders zu unvollständig wären — die Form $\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT} = a.n^2$ zu Grunde und be-

[1]) Wied. Ann. **57**, 495 (1896). [2]) Loc. cit.

rechnet a aus jener grössten Differenz, so erhält man:

$$a = 0{\cdot}6 \,.\, 10^{-4}.$$

Bei Einführung von x ist ferner: $\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT} = \frac{c}{x^2}$, wo $c = 0{\cdot}185$; also erhält man nach (5):

$$\{Q(x_2) - Q(x_1)\}_{50} = -\,39\,000\left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right)$$

als theoretische Formel für die Verdünnungswärme.

Andererseits giebt Winkelmann[1]) für die Lösungswärme bei 50° die Formel — Begriffe und Bezeichnung wie oben —:

$\lambda_{50} = -\,73{\cdot}66 + 0{\cdot}42\ p$, $\quad (3 \leqq p \leqq 19{\cdot}8)$; hieraus folgt, da $x = \frac{101{\cdot}20\,.\,100}{18\ p} = \frac{536}{p}$ ist, $\lambda_{50} = -\,73{\cdot}66 + \frac{236}{x}$, also auf 1 Mol bezogen: $\{Q(x_2) - Q(x_1)\}_{50} = -\,23\,900\left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right)$.

Vergleicht man beide Verdünnungswärmeformeln, so erkennt man, dass trotz der geringen Ausdehnung der G-Kurve wegen der Güte aller Daten eine hier völlig ausreichende Übereinstimmung erzielt ist.

NaCl.

Die Gefrierpunkte sind von Raoult[2]) bestimmt und stimmen glänzend mit den Zahlen von Loomis, Wildermann und Abegg überein; ferner wurden hier zum Vergleich die Dampfdruckverminderungen bei 0° von Smits[3]) — doch nur für konzentriertere Lösungen — herangezogen, die, wie früher erwähnt, auf Grund der Methode eine Genauigkeit von + 0·00024 mm *Hg* besitzen sollen. Die Siedepunkte sind von Smits[4]) beobachtet.

Gefrierpunkte nach Raoult.

n	0·0301	0·0583	0·1179	0·2392	0·488	1·000
τ	0·1098	0·2073	0·4077	0·8211	1·6754	3·4237
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00108	0203	0399	0805	1642	3360

Dampfdruckverminderungen bei 0° nach Smits; $P_0 = 4{\cdot}62000$ mm.

n	0·0881	0·1768	0·3559	0·885	0·891	1·823	1·832
$P_0 - P$[5])	0·01223	0·02477	0·05026	0·12646	0·12739	0·26757	0·26967
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00265	0536	1094	2775	2795	5960	6010

[1]) Loc. cit. [2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 617 (1898).
[3]) Referat Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 575 (1898).
[4]) Proceed. Roy. Acad. Amsterdam, loc. cit. [5]) In mm.

Siedepunkte nach Smits.

n	0·0500	0·0750	0·1000	0·5000	0·5057	0·7497	1·000	1·011	2·080
dT	0·049	0·075	0·095	0·472	0·479	0·717	0·969	0·979	2·120
$\ln\frac{P_0}{P}$	0·00177	0270	0343	1692	1720	2568	3466	3502	7607

Die graphische Darstellung zeigt, dass die Dampfdruckpunkte für 0° immer beträchtlich unter den Gefrierpunktsbestimmungen liegen — selbst diese, wie es scheint, überhaupt genauesten Dampfdruckbestimmungen an Lösungen sind also noch mit erheblichen Fehlern behaftet und daher zur quantitativen Prüfung der Kirchhoffschen Formel unbrauchbar. Im übrigen ergiebt sich, dass die S-Kurve völlig über der G-Kurve liegt, entsprechend der bei 50° vorhandenen negativen Verdünnungswärme.

Genauer findet man:

n	$d\ln\frac{P}{P_0}$	dT	$\frac{d\ln\frac{P_0}{P}}{dT}$	$\frac{d\ln\frac{P_0}{P}}{dT}$ ber.
0·50	3·0.10^{-4}	102	3·0.10^{-6}	2·9.10^{-6}
1·00	10·4 „	104	10·0 „	11·5 „
2·00	50·0 „ [1])	109	46·0 „	46·0 „

Hier erkennt man sofort die Gesetzmässigkeit:

$$\frac{d\ln\frac{P_0}{P}}{dT} = a \,.\, n^2,$$

wo $a = 11{\cdot}5 \,.\, 10^{-6}$ gut passt, wie die Kolumne „$\frac{d\ln\frac{P_0}{P}}{dT}$ ber.“ zeigt.

Als Funktion von x ist:

$$\frac{d\ln\frac{P_0}{P}}{dT} = \frac{c}{x^2}, \text{ wo } c = 0{\cdot}0354.$$

Hiermit erhält man die theoretische Verdünnungswärmeformel:

$$\{Q(x_2) - Q(x_1)\}_{50} = -\,7370\left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right).$$

Winkelmann[2]) andererseits giebt für die Lösungswärme des $NaCl$ die Formel:

$$\lambda_{50} = -\,6{\cdot}41 + 0{\cdot}07\,p \quad (3{\cdot}1 \leq p \leq 26{\cdot}0).$$

Da $x = \frac{58{\cdot}5 \,.\, 100}{18\,p} = \frac{325}{p}$ ist, so folgt:

[1]) nach Raoult extrapoliert. [2]) Loc. cit.

$$\lambda_{50} = -6{\cdot}41 + \frac{22{\cdot}7}{x}.$$

Also bekommt man für die Verdünnungswärme die empirische Formel:

$$\{Q(x_2) - Q(x_1)\}_{50} = -1330\left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}\right).$$

Übereinstimmung beider Formeln ist hier nur der Funktionsform und der Grössenordnung nach vorhanden, obwohl die Differenz der Logarithmen hier für $n = 2$ z. B. 7·1 % des ganzen Betrages ausmacht, also beinahe doppelt soviel als bei *KCl*. Der Grund für die schlechte zahlenmässige Anpassung an das Experiment ist aus folgenden Thatsachen und Überlegungen ersichtlich. Wie aus einer Arbeit von v. Stackelberg[1]) sich entnehmen lässt, besitzen die Lösungen des *NaCl* die Eigenschaft, dass bei niederen Temperaturen, zwischen 0 und 10°, $\frac{\partial Q}{\partial x}$ mit wachsender Konzentration von negativen Werten durch Null hindurch zu positiven übergeht, ein Verhalten, auf das schon Tammann[2]) aus dem Vergleich von De Coppets Gefrierpunktsbestimmungen und R. v. Helmholtz' auf 30° bezüglichen Dampfdruckmessungen schloss. Da nun von 18 bis 50° das Zeichen von $\frac{\partial Q}{\partial x}$ immer negativ bleibt, so wird bei konzentrierten Lösungen des Salzes $\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT}$ zwischen 0 und 10° sein Zeichen wechseln. Dadurch wird zwar in unserem Fall die Mitteltemperatur in Gleich. (9) nicht ganz aus dem Intervalle (0°, 100°) entfernt, wahrscheinlich aber ziemlich beträchtlich über 50° hinausgeschoben. Eine Erhöhung um 20° würde aber, wie man sich durch einen Blick auf die Tabelle der Verdünnungswärmen S. 47 überzeugt, es völlig erklären, wenn die berechneten Wärmen nur $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ der experimentell wirklich zu der Temperatur 50° gehörenden ausmachten. Nimmt man nun weiter an, dass zwischen 50 und 100° noch einmal ein Zeichenwechsel von $\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT}$ eintritt, was Tammann[2]) aus dem Vergleich seiner auf 100° bezüglichen mit den Helmholtzschen bei 30° beobachteten Zahlen folgern zu müssen glaubt, so wäre die Diskrepanz zwischen den thermodynamisch berechneten und den experimentell gefundenen Werten zum grössten Teil ausgeglichen. Sie besteht eben auch hier nur in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 159 (1896).
[2]) Mém. Acad. Pétersbourg, loc. cit. S. 163.

der allerdings durch ungünstige Umstände sehr gesteigerten Unsicherheit der Mitteltemperatur, wie vorhin schon bei KCl und KNO_3.

B. Nur qualitative Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung möglich.

Hierher gehören die Lösungen von: KJ, $LiCl$, $CaCl_2$, CdJ_2, Rohrzucker, Dextrose, (Lävulose), (Mannit), Citronensäure und Weinsäure. Das zu Grunde liegende thermometrische Material ist von sehr verschiedenem Werte. Die gemessenen Verdünnungswärmen ferner sind — oft nur ihrem Sinne nach — nur bei von 50° weit entfernten Temperaturen (Zimmertemperatur oder 0°) bekannt.

KJ.

Siedepunkte (bis $n = 1$) sind von Schlamp[1]) mit dem verbesserten Beckmann-Apparat bestimmt worden. Gefrierpunktsmessungen scheinen nicht vorzuliegen: daher sind hier ausnahmsweise Dampfdrucke nach Dieterici[2]) bei 0° verwandt worden, die sich auf sehr konzentrierte Lösungen beziehen ($n \geq 2$) und den dann nicht mehr so ins Gewicht fallenden Fehler von $\pm$ 0·003 mm Hg besitzen.

Dampfdrucke bei 0° nach Dieterici, $P_0 = 4{\cdot}620$ mm.

n	2	4	6	7·5
$P_0 - P$	0·3035	0·6083	0·9162	1·1462
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·0681	0·1412	0·2214	0·2853

Siedepunkte nach Schlamp.

n	0·0868	0·2603	0·473	0·676	0·939	1·097
dT	0·101	0·256	0·466	0·656	0·911	1·076
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00362	0919	1674	2350	3260	3852

In der graphischen Darstellung ordnet sich die G-Kurve, die wegen der grossen Konzentrationssprünge im einzelnen sehr unsicher bestimmt ist, im gemeinsamen Intervall unter die S-Kurve. Es scheint daher bei 50° eine negative Verdünnungswärme vorhanden zu sein, wie sie bei 0° von R. Scholz[3]) quantitativ festgestellt wurde. Unter der Annahme, dass sie zwischen den erwähnten Temperaturen ihr Zeichen nicht wechselt, wäre also Übereinstimmung vorhanden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 272 (1894).

[2]) Wied. Ann. **42**, 513 (1891).

[3]) Wied. Ann. **45**, 193 (1892); bei Zimmertemperatur gemessen von Dunnington und Hoggard, Americ. Chem. Journ. **22**, 207 (1899).

LiCl.

Gefrierpunkte sind von Loomis[1]), Siedepunkte von Schlamp[2]) mit beträchtlicher Genauigkeit bestimmt worden.

Gefrierpunkte nach Loomis.

n	0·0099	0·0198	0·0496	0·0990	0·1976	0·4916
τ	0·0363	0·0710	0·1770	0·3520	0·7018	1·809
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00036	0070	0173	0345	0687	1772

Siedepunkte nach Schlamp*).

n	0·266	0·423	0·614	0·833	1·031	1·218
dT	0·225	0·375	0·549	0·760	0·955	1·146
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00808	1345	1967	2720	3416	4100

*) Die konzentriertesten Lösungen wurden nicht verwandt.

Die G-Kurve ordnet sich stark divergierend über die S-Kurve, was auf eine positive Verdünnungswärme bei 50° deutet. Thatsächlich ist bei Zimmertemperatur eine solche von Dunnington und Hoggard[3]) gemessen worden. Weil die Gefrierpunkte nur bis $n = 0{\cdot}5$ reichen, wo gewöhnliche Siedepunktsbestimmungen noch ziemlich ungenau sind, empfiehlt sich eine quantitative Berechnung hier nicht. Doch seien die Ablesungen mitgeteilt:

n	$d \ln \frac{P_0}{P}$
0·3	-13.10^{-4}
0·5	-21.10^{-4}

$CaCl_2$.

Es wurden die guten Gefrierpunktsmessungen von Loomis[4]) und Siedepunktsbestimmungen von Schlamp[5]) benutzt.

Gefrierpunkte nach Loomis.

n	0·0500	0·0995	0·1974	0·4815
τ	0·2437	0·4823	0·9718	2·605
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00239	0473	0953	2555

Siedepunkte nach Schlamp*).

n	0·0528	0·217	0·511	0·704
dT	0·091	0·302	0·718	1·012
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00327	1082	2570	3620

*) Die hohen Konzentrationen nicht verwandt.

---

[1]) Wied. Ann. **60**, 523 (1897). [2]) Loc. cit.
[3]) Americ. Chem. Journ. **22**, 207 (1899).
[4]) Loc. cit. [5]) Loc. cit.

Die *S*-Kurve liegt in ihrem Anfange über der *G*-Kurve, später jedoch ordnet sie sich unter dieselbe. Wahrscheinlich ist das hierdurch bedingte Schneiden der Linien aber einfach durch die Ungenauigkeit der Siedepunktszahlen in den niederen Konzentrationen veranlasst. Es wäre also dann wie bei den höheren Konzentrationen, so durchweg auf eine positive Verdünnungswärme bei 50° zu schliessen. Bei 20° sind solche von Thomsen[1]) konstatiert und gemessen worden. Da die Gefrierpunkte nur bis $n = 0.5$ gehen, ist eine Berechnung nicht angängig, und es werde nur die grösste Differenz mitgeteilt:

n	$d \ln \frac{P_0}{P}$
0·47	-8.10^{-4}

CdJ_2.

Hier liegen nur ältere Gefrierpunktsmessungen von Arrhenius[2]) vor; die Siedepunkte sind von Beckmann[3]) mit seinem ersten Apparat bestimmt worden.

Gefrierpunkte nach Arrhenius.

n*)	0·0544	0·136	0·342	0·684
τ	0·161	0·320	0·715	1·523
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00158	0314	0701	1492

*) n bedeutet hier eigentlich die Konzentration $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$, die aber bei obigen kleinen Konzentrationen wohl an Stelle der Raoultschen Zählung gelten darf.

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·119	0·232	0·348	0·579
dT	0·062	0·121	0·181	0·303
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00223	0435	0650	1087

Die nach Arrhenius konstruierte *G*-Kurve weist grosse Unregelmässigkeiten auf; sie liegt stark divergierend über der *S*-Kurve. Zur genaueren Beurteilung der vorliegenden Verhältnisse sei daran erinnert, dass die von Arrhenius ermittelten Gefrierpunktsdepressionen sich im allgemeinen als zu gross erwiesen haben: die *G*-Kurve muss also tiefer liegen. Die Beckmannschen Siedepunktserhöhungen dagegen scheinen zu klein zu sein (vgl. bei „Rohrzucker" S. 59): Die *S*-Kurve muss steiler gerichtet werden. Der Gesamteffekt dürfte dann sein, dass die Lage der Kurven zu einander bestehen bleibt, und nur ihre Divergenz

[1]) Thermochem. Unters. III, S. 39; auch Dunnington und Hoggard, loc. cit.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 491 (1888).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 715 (1888).

auf einen mässigen Betrag zurückgeführt wird. Es wäre demnach der Schluss zu machen, dass die Verdünnungswärme bei 50° positiv ist, wie dies bei gewöhnlicher Temperatur der Fall ist[1]). Eine Berechnung ist selbstredend ausgeschlossen.

Rohrzucker.

Gute Bestimmungen von Gefrierpunktsdepressionen liegen von Raoult[2]) vor, sowie für konzentrierte Lösungen von Th. Ewan[3]). Des letzteren Zahlen sind weniger als 1% kleiner als die nach Raoult extrapolierten. Sie sind wohl richtiger; denn das Mittel nach Loomis, Nernst und Abegg, Wildermann, Abegg und Ponsot liegt bei niederen Konzentrationen ziemlich beträchtlich tiefer als die Zahlen des französischen Forschers (siehe Raoult, l. c.). Siedepunkte liegen, mit dem ersten Apparat bestimmt, von Beckmann[4]) vor. Mit dessen verbesserten Apparat habe ich ferner selbst solche, und zwar bis zu recht hohen Konzentrationen bestimmt.

Gefrierpunkte nach Raoult.

Raoult giebt für die von ihm bestimmten Depressionen eine Interpolationsformel, die in der hier angewandten Bezeichnungsweise lautet:

$$\tau = \frac{18{\cdot}72\,.\,n}{10-0{\cdot}99\,.\,n} \text{ (für: } 0{\cdot}05^0 \leqq \tau \leqq 2^0;\ 0{\cdot}03 \leqq n \leqq 1).$$

In diesem Intervall ist genau: $\ln \frac{P_0}{P} = \tau\,.\,0{\cdot}00980$; also ergiebt sich für $\ln \frac{P_0}{P}$ als Funktion von n die Formel:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{0{\cdot}1835\,.\,n}{10-0{\cdot}99\,.\,n}.$$

Hiermit berechnet sich folgende Tabelle:

n	0·1	0·3	0·5	0·7	0·9	1·0
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00185	0568	0965	1380	1813	2036

Gefrierpunkte nach Ewan.

n	0·872	1·262	1·554	1·642	2·112
τ	1·768	2·6824	3·420	3·630	4·885
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·01732	2632	3355	3560	4795

Übrigens giebt auch Ewan für seine Messungen eine Formel:

$$\tau = \frac{18{\cdot}58\,.\,n}{10-0{\cdot}97\,.\,n}.$$

---

[1]) Tammann, Mém. Acad. Pétersbourg, loc. cit. S. 163.
[2]) Loc. cit. [3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 27 (1899).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 437 (1890).

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·142	0·212	0·352	0·489	0·634
dT	0·069	0·103	0·169	0·242	0·317
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00249	0369	0608	0871	1138

Siedepunkte nach Jüttner.

n	0·330	0·433	0·431	0·545	0·633	0·637	0·958	1·081	1·076
dT unk.*)	0·173	0·240	0·253	0·295	0·363	0·362	0·538	0·597	0·626
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00641	0887	0932	1088	1340	1336	1995	2202	2316

n	1·316	1·324	1·965	1·975	2·455	2·466	2·946	2·954
dT unk.*)	0·730	0·742	1·144	1·172	1·468	1·508	1·831	1·874
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·02695	2740	4215	4325	5416	5560	6760	6907

*) Vergl. S. 40 über die Korrektion.

Die von mir bestimmten Siedepunktserhöhungen befriedigen bis $n = 1{\cdot}3$ mit guter Annäherung die Interpolationsformel für $\ln \frac{P_0}{P}$:

$$\ln \frac{P_0}{P} = 0{\cdot}02078 \,.\, n.$$

Betrachtet man in der graphischen Darstellung zuerst das Verhältnis der S-Kurven nach Beckmann und mir zu einander, so sieht man, dass die seinige weit unter der meinen liegt — ja, die G-Kurve liegt zwischen beiden. Nun sind aber meine Bestimmungen mit allen Korrektionen versehen worden (s. Seite 40), die wegen des im Kühler zurückbleibenden Wassers etc. anzubringen sind, während Beckmanns Zahlen — weil zu anderen Zwecken ermittelt — gänzlich unkorrigiert sind (siehe Beckmann[1]). Da meine Messungen aus diesem Grunde wohl als die genaueren anzusehen sind, so erkennt man, dass jene Siedepunktserhöhungen durchweg zu klein zu sein scheinen — eine Kritik derselben, die auch sonst noch hier benutzt werde. Was nun die Lage meiner S-Kurve zu der G-Kurve anbetrifft, so ist bis $n = 1$ jene über diese geordnet; darauf tritt ein Schneiden ein, und die Lagerung der Kurven kehrt sich um. Man müsste also schliessen, dass die Verdünnungswärme bei 50° in den verdünnten Lösungen ein negatives, in den konzentrierten dagegen ein positives Vorzeichen besitzt. Bei gewöhnlicher Temperatur (15°) sind nun die Verdünnungswärmen sämtlich positiv; sie sind von v. Stackelberg[2]), ferner von Ewan[3]) bestimmt worden.

[1]) Zeitschr. f physik. Chemie **6**, 443 (1890).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 533 (1898).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 22 (1899).

Ich teile eine von mir herrührende Bestimmung bei 25° mit.

Die Verdünnung findet von n_1 auf n_2 statt; hierbei liest man die Temperaturänderung $\vartheta_{unk.}$ ab, der noch wegen äusseren Wärmeaustausches die Korrektion τ zugefügt werden muss. Dann berechnet sich die Verdünnungswärme Q.

n_1	n_2	$\vartheta_{unk.}$	τ	$Q_{Kal.}$
1·26	0·114	0·024	— 0·003	+ 154
„	„	0·031	— 0·012	

Weiter hat Ewan[1]) aus Marignacs Messungen berechnet, dass $\frac{\partial Q}{\partial x}$ bei 14° pro Grad C. für alle Konzentrationen um 2—3 % abnimmt; bei 50° werden also die Verdünnungswärmen ziemlich sicher in gewissen Gebieten negativ geworden sein, während sie vielleicht in anderen noch positiv sind. Dann wäre aber der Einklang mit der Theorie konstatiert.

Jetzt seien nach dem Rohrzucker der Reihe nach einige Verwandte desselben, nämlich Dextrose, Lävulose und Mannit, wegen ihres sehr ähnlichen Verhaltens besprochen, obwohl sie teilweise nicht unter *B* behandelt werden dürften. Für die genannten Stoffe (ausser Mannit), sowie ferner die den Beschluss dieses Abschnittes bildenden Säuren: Citronensäure und Weinsäure, sind die Gefrierpunkte von Abegg[2]) bestimmt worden; sie sind unter Berücksichtigung aller nötigen Kautelen gewonnen und reichen bis zu hohen Konzentrationen. Die Siedepunktsbestimmungen für dieselben Stoffe habe ich, gleichfalls bis zu hohen Konzentrationen, ausgeführt.

Dextrose.

Gefrierpunkte nach Abegg.

n	0·270	0·558	0·762	1·194	1·667	2·77	4·10
τ	0·498	1·04	1·435	2·305	3·25	5·605	8·71
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00483	1010	1408	2258	3187	5505	8565

Siedepunkte nach Jüttner.

n	0·230	0·283	0·287	0·511	0·567	0·574	0·799	0·855	0·864	1·078
$dT_{unk.}$	0·122	0·156	0·150	0·271	0·302	0·310	0·463	0·453	0·462	0·613
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00453	0576	0557	0996	1123	1142	1717	1680	1708	2270
n	1·135	1·156	1·368	1·425	1·449	2·21	2·23	2·23	3·04	3·07
$dT_{unk.}$	0·594	0·622	0·769	0·753	0·780	1·180	1·151	1·157	1·613	1·620
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·02193	2298	2842	2786	2875	4350	4250	4276	5950	5965

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **31,** 22 (1899). [2]) Ztschr. f. physik. Chem. **15,** 209 (1894).

Die *S*-Kurve ordnet sich, wie dies auch beim Rohrzucker in den niederen Konzentrationen der Fall ist, über die *G*-Kurve, eine negative Verdünnungswärme bei 50°, wie bei jenem, wahrscheinlich machend. Dass diese Analogie in den wirklichen Wärmen zutrifft, wird vom thermochemischen Standpunkt aus z. B. dadurch gestützt, dass die Lösungswärme des Dextroschydrats negativ (— 4990 Kal.) ist wie die des Rohrzuckers (— 790 Kal.), dass ferner dagegen die Verdünnungswärmen bei gewöhnlicher Temperatur bei beiden positiv sind; die Annahme, dass diese bei der Dextrose ebenso, wie dies bei Rohrzucker direkt nachgewiesen ist, mit steigender Temperatur beträchtlich abnehmen, liegt also wohl sehr nahe, und damit wäre der Einklang mit der Theorie gewahrt. Für Dextrose habe ich die Verdünnungswärmen bei 25° selbst gemessen:

n_1	n_2	$\vartheta_{\text{unk.}}$	τ	$Q_{\text{Kal.}}$
3·12	0·353	+ 0·065	— 0·007	
„	„	+ 0·070	— 0·005	
		ϑ korr. im Mittel = 0·062°		+ 184
1·77	0·200	+ 0·030	— 0·002	+ 147

Auch eine quantitative Berechnung, die allerdings wegen des Mangels der nötigen Daten nicht bestätigt werden kann, wird hier durch den Genauigkeitsgrad der Messungen gestattet und ist leicht ausführbar. Die *G*-Kurve genügt nämlich sehr gut der Darstellung:

$$\ln \frac{P_0}{P} = 0{\cdot}01903 \,.\, n;$$

die *S*-Kurve, die allerdings, wie immer bei den Zuckern, viel fehlerhafter ist als im allgemeinen der Fall, kann ziemlich gut durch die ebenfalls lineare Gleichung ausgedrückt werden:

$$\ln \frac{P_0}{P} = 0{\cdot}02010 \,.\, n.$$

Also ist:

$$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{dT} = + \frac{0{\cdot}00107 \,.\, n}{10^2} = + 1{\cdot}1 \,.\, 10^{-5} \,.\, n.$$

Hiermit ergiebt sich leicht:

$$\{Q(x_2) - Q(x_1)\}_{5/0} = - 208000 \,.\, 1{\cdot}1 \,.\, 10^{-5} \,.\, 55{\cdot}5 \,.\, \ln \frac{x_2}{x_1},$$

$$= - 130 \ln \frac{x_2}{x_1}.$$

Lävulose.

Gefrierpunkte nach Abegg.

n	0·592	1·213	1·650	2·82	4·06
τ	1·115	2·35	3·21	5·63	8·42
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·01086	2300	3150	5526	8280

Siedepunkte nach Jüttner.

n	0·564	0·566	0·585	0·895	1·138	1·154	1·464	1·528
dT unk.	0·294	0·307	0·316	0·488	0·592	0·621	0·781	0·807
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·01081	1135	1162	1801	2193	2300	2889	2982

n	1·534	2·140	2·187	2·249	2·99	3·08	3·08
dT unk.	0·814	1·117	1·145	1·173	1·610	1·646	1·641
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·03018	4130	4223	4332	5945	6065	6053

Auch hier liegt wie bei den beiden vorgenannten Zuckern die S-Kurve über der G-Kurve, entsprechend einer — auch nach Analogie mit jener sehr wahrscheinlichen — negativen Verdünnungswärme bei 50°. Experimentelle kalorimetrische Daten über diese sind nicht vorhanden. Doch liesse sich wohl eine Berechnung nach Ausgleichung der nicht rein linearen Kurven mittels der Methode der kleinsten Quadrate mit Erfolg vornehmen. Hier seien nur noch die beiden angenäherten Werte mitgeteilt:

n	$d \ln \frac{P_0}{P}$
1·0	$7{\cdot}5.10^{-4}$
1·6	9·0 „

Mannit.

Dieser Stoff sei seiner chemischen Ähnlichkeit mit den vorauf-gehenden wegen auch hier behandelt. Exakte Gefrierpunktsmessungen (bis $n = 0{\cdot}5$ reichend) liegen von Loomis[1]) vor; die Siedepunkte sind von Beckmann[2]) bestimmt worden.

Gefrierpunkte nach Loomis.

n	0·01	0·0201	0·0504	0·1013	0·2061	0·5323
τ	0·0185	0·0371	0·0931	0·1874	0·3807	0·9835
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00018	0036	0091	0184	0373	0964

Als Interpolationsformel eignet sich sehr gut:

$$\tau = 1{\cdot}85 \,.\, n \quad (\text{für } 0{\cdot}01 \leqq n \leqq 0{\cdot}5;\ 0{\cdot}01^0 \leqq \tau \leqq 0{\cdot}98^0).$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32,** 578 (1900).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6,** 437 (1890).

Da in diesem Intervall genau gilt: $\ln \frac{P_0}{P} = 0{\cdot}00980 \,.\, \tau$, so erhält man als Gleichung der G-Kurve: $\ln \frac{P_0}{P} = 0{\cdot}01812 \,.\, n$.

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·131	0·268	0·537	0·801	1·058
dT	0·065	0·125	0·265	0·405	0·535
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00235	0451	0951	1448	1915

Die S-Kurve Beckmanns, die von Unregelmässigkeiten nicht frei ist, scheint sich unter die G-Kurve zu legen. Berücksichtigt man aber, dass die Ordinaten jener einer sie vergrössernden Korrektur bedürfen, so kommt man wieder auf die bei den drei vorhergehenden Zuckern bereits angetroffene Ordnung, die auf eine negative Verdünnungswärme bei 50° deutet. Empirische Daten über das thermochemische Verhalten liegen nicht vor. Nur die Lösungswärme bei 15° ist bekannt; sie ist — im Einvernehmen mit der betonten Analogie — negativ (— 4600 Kal. nach Berthelot).

Citronensäure.

Gefrierpunkte nach Abegg.

n	0·434	0·916	1·45	2·05	2·72
τ	0·839	1·790	2·849	4·167	5·792
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00815	1748	2788	4090	5685

Siedepunkte nach Jüttner.

n	0·452	0·784	0·848	0·915	1·380	1·647	1·712	1·887
dT unk.	0·256	0·448	0·481	0·525	0·813	0·976	1·030	1·135
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00944	1660	1774	1950	3008	3597	3800	4190

n	2·516	2·524	2·614	3·252	3·62	3·63	5·04	5·05
dT unk.	1·572	1·568	1·659	2·094	2·36	2·40	3·55	3·57
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·05796	5770	6107	7700	8670	8810	0·12970	0·13020

Die S-Kurve ordnet sich mit starker Divergenz über die G-Kurve, entsprechend einem negativen Sinn der Verdünnungswärme bei 50°.

Bei 25° findet, wie ich selbst ermittelte, ebenfalls Wärmeabsorption beim Verdünnen statt:

n_1	n_2	ϑ unk.	τ	Q kal.
2·34	0·275	— 0·053°	— 0·007°	— 228
„	„	— 0·050°	— 0·010°	

Übereinstimmung ist also vorhanden, wenn der Sinn der Wärme nicht wechselt. Erwähnt sei hier auch die Lösungswärme des Hydrats:

— 5480 Kal. Zum Vergleich wurden auch die aus den Tammannschen Dampfdruckmessungen bei 100° berechneten $\ln \frac{P_0}{P}$ eingezeichnet; diese liegen konstant um 6 bis 8% tiefer als die *S*-Kurve und fallen geradezu auf die *G*-Kurve. Die Fehlerhaftigkeit der direkten Tensionsmessungen, auch bei grossen Depressionen, wird durch einen solchen Vergleich mit Siedepunktsbestimmungen wohl ins rechte Licht gesetzt. — Nach der Methode der kleinsten Quadrate könnte man hier wahrscheinlich auch quantitativ mit hinreichender Sicherheit eine Interpolationsformel für die Verdünnungswärme bei 50° ermitteln; nur liesse sich wegen Fehlens der Vergleichsdaten keine Prüfung derselben erbringen.

Weinsäure.

Gefrierpunkte nach Abegg.

n	0·747	1·593	2·561	3·69	5·03
τ	1·459	3·175	5·355	8·155	11·857
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·01430	3114	5260	8025	0·11690

Siedepunkte nach Jüttner.

n	0·641	0·740	0·919	1·472	1·880	2·044	2·499	2·943	3·095	3·47
dT unk.	0·355	0·401	0·513	0·844	1·090	1·200	1·502	1·776	1·902	2·150
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·01290	1481	1900	3114	4020	4424	5530	6525	6990	7890

n	3·50	3·50	3·77	4·04	4·20	4·59	4·59	4·60	5·00	5·13	5·15
dT unk.	2·139	2·179	2·375	2·540	2·691	2·947	3·011	2·969	3·254	3·36	3·45
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·07843	7990	8706	9310	9860	0·1078	0·1104	0·1083	0·1189	0·1227	0·1260

Die Lage der Kurven ist hier dieselbe wie bei der Citronensäure: *S* ordnet sich über *G*. Danach müsste die Verdünnungswärme bei 50° also negativ sein, wie sie es bei gewöhnlicher Temperatur thatsächlich ist. Meine Messungen — es liegen übrigens auch solche von Thomsen vor — ergaben bei 25°:

n_1	n_2	ϑ unk.	τ	Q Kal.
4·89	0·558	— 0·110°	± 0·000	— 206
„	„	— 0·090°	— 0·009	
3·91	0·442	— 0·060°	— 0·023	
„	„	— 0·081°	— 0·019	— 236
„	„	— 0·074°	— 0·021	
1·96	0·221	— 0·038°	± 0·000	— 181
„	„	— 0·025°	— 0·006	

Die Lösungswärme bei 21° beträgt — 3450 Kal. Die auch hier zum Vergleich eingezeichneten Tammannschen Zahlen liegen wieder

beträchtlich zu niedrig; sie würden sogar auf das entgegengesetzte Zeichen der Verdünnungswärme schliessen lassen.

C. Auch qualitative Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung unmöglich.

Hier sind zu behandeln $Bo(OH)_3$ und Harnstoff. Die zu Grunde liegenden Siede- und Gefrierpunktsmessungen sind wenig genau, und über Verdünnungswärmen fehlt jede Angabe.

$Bo(OH)_3$.

Gefrierpunktsangaben liegen vor von Arrhenius[1]); die Siedepunkte sind von Beckmann[2]) mit seinem verbesserten Apparat bestimmt worden.

Gefrierpunkte nach Arrhenius.

n	0·066	0·165	0·274
τ	0·129	0·318	0·532
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00126	312	521

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·421	0·944	1·762
dT	0·215	0·481	0·900
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00771	1723	3220

Die G-Kurve ordnet sich über die S-Kurve. Doch da die Arrheniusschen Depressionsangaben zu verkleinern und die Beckmannschen Erhöhungen (wohl auch in der Arbeit Zeitschr. f. physik. Chem. **21,** 254) zu vergrössern sind, kann möglicherweise die richtige Lage der Kurven auch anders sein. Von kalorischen Messungen liegt nur die Lösungswärme (in Bezug auf 200 Mol H_2O) bei 14° vor: — 9620 Kal. nach Berthelot.

Harnstoff.

Gefrierpunktsmessungen sind vorhanden von Jones[3]), mit einem Fehler (nach Abegg) von + 0·01° behaftet; es wurden daher nur die auf konzentrierte Lösungen bezüglichen benutzt. Siedepunkte sind von Beckmann[4]) bestimmt worden.

Gefrierpunkte nach Jones.

n	0·1943	0·577	1·058
τ	0·3655	1·108	2·021
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00358	1086	1980

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **2,** 491 (1888). [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **21,** 254 (1896). [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **12,** 623 (1893).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **6,** 437 (1890).

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·220	0·456	0·826	1·238	1·942	2·760
dT	0·095	0·195	0·360	0·530	0·823	1·167
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00343	0700	1290	1900	2945	4173

Die G-Kurve liegt sehr bedeutend höher als die S-Kurve. Doch zeigt ein Vergleich mit den genauer bestimmten Gefrierpunktsdepressionen von Loomis[1]), die sich aber nur auf sehr verdünnte Lösungen beziehen, dass die Jonesschen wahrscheinlich um ca. 10 % zu gross sind. Doch würde die extrapolierte G-Kurve von Loomis auch über der S-Kurve sich befinden. Da aber leider diese — auf Beckmanns Messungen beruhend — auch eine sie in die Höhe schiebende Korrektion zu bekommen hat, lässt sich über die wirkliche Lage der Kurven zu einander ein sicheres Urteil nicht erlangen. Von thermochemischen Daten ist nur die Lösungswärme gemessen worden: sie hat für 1 g den Betrag — 61·3 cal. (Rubner, nach Beilstein).

Organische Lösungsmittel.

In Betracht kommen hier nur Benzol und Eisessig. Die Siede- und Gefrierpunktsmessungen in Bezug auf diese Stoffe als Lösungsmittel stammen von Beckmann[2]) und sind wenig genau. Thermochemische Daten, Verdünnungs- oder auch nur Lösungswärmen, scheinen nicht bekannt zu sein. Daher ist weder eine Berechnung, noch eine Vergleichung mit dem Experiment möglich; es kann nur im besten Falle qualitativ der Sinn der Verdünnungswärme bei der Mitteltemperatur vorausgesagt werden.

II. Lösungsmittel Benzol.

Hierin sind für Benzoësäureanhydrid, Benzoësäure und Acetophenonoxim Bestimmungen vorhanden. Die Mitteltemperatur der Verdünnungswärme ist 43°.

Benzoësäureanhydrid.

Gefrierpunkte nach Beckmann.

n	0·0482	0·2118	0·548	0·781	1·138
τ	0·250	1·025	2·430	3·300	4·540
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00392	1608	3820	5200	7170

[1]) Wied. Ann. **51**, 500.

[2]) Gefrierpunkte: Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 715 (1888).
Siedepunkte: Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 437 (1890).

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·0540	0·1080	0·2173	0·4395
dT	0·139	0·275	0·517	0·957
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00429	0849	1595	2946

Die G-Kurve liegt über der S-Kurve; doch bei Berücksichtigung der Korrektion der letzteren wird die Lagerung unbestimmbar.

Benzoësäure.

Gefrierpunkte nach Beckmann.

n	0·0219	0·0464	0·1183	0·2134	0·3872
τ	0·060	0·125	0·310	0·550	0·983
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00094	0196	0486	0862	1542

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·241	0·519	0·238	0·278	0·140	0·294	0·558	0·881
dT	0·340	0·696	0·370	0·420	0·217	0·420	0·749	1·146
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·01050	2148	1141	1297	0670	1297	2306	3526

Die S-Kurve liegt über der G-Kurve, was bei Berücksichtigung der Korrektion der ersteren sich nicht ändert; negative Verdünnungswärme bei 43°.

Acetophenonoxim.

Gefrierpunkte nach Beckmann.

n	0·0460	0·1053	0·3255	0·5525	0·741	0·954
τ	0·180	0·365	0·970	1·550	2·005	2·515
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00282	0571	1522	2434	3146	3950

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·059	0·158	0·259	0·464	0·675
dT	0·140	0·341	0·522	0·846	1·160
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00432	1052	1610	2604	3572

Die S-Kurve liegt über der G-Kurve, auch bei Berücksichtigung der Korrektion der ersteren. Die Divergenz ist sehr stark. Man muss daher auf eine grosse negative Verdünnungswärme schliessen.

III. Lösungsmittel Eisessig.

Hier liegen die Daten nur für Benzoësäure vor. Die Mitteltemperatur der Verdünnungswärme ist 67°.

Benzoësäure.

Gefrierpunkte nach Beckmann.

n	0·0696	0·3308	0·760	1·443
τ	0·270	1·215	2·650	4·770
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00449	2026	4434	8020

Siedepunkte nach Beckmann.

n	0·0598	0·149	0·239	0·428	0·632	1·011
dT	0·145	0·380	0·610	1·080	1·580	2.580
$\ln \frac{P_0}{P}$	0·00444	1163	1867	3302	4830	7870

Die *S*-Kurve liegt über der *G*-Kurve, auch nach Korrektur: Verdünnungswärme negativ. Die äusserst starke Divergenz ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass auch bei 17° Essigsäuredampf den Gasgesetzen nicht gehorcht (dichter ist), wie das notorisch bei 118° der Fall ist. Dann muss die nach der Clausiusschen Gleichung berechnete *G*-Kurve zu niedrig ausfallen, wodurch natürlich ihre Entfernung von der *S*-Kurve sich ungehörig vergrössert.

Hiermit ist das für unseren Zweck verwertbare Material erschöpft. Wie man zurückblickend erkennt, haben sich nur gute und auf konzentrierte Lösungen bezügliche Bestimmungen — die leider nur in geringer Anzahl vorhanden waren — als brauchbar erwiesen; sie aber gestatteten wirklich eine angenäherte quantitative Berechnung der Verdünnungswärmen. Als besonders schätzenswert erwiesen sich die von Smits herrührenden Präzisionsmessungen, und ich glaube sogar die Vermutung aussprechen zu dürfen, dass sich mit seinem vorzüglichen Siedeapparat allein ebenfalls eine Bestätigung der Kirchhoffschen Formel erbringen lässt, die diese wieder von einer anderen Seite her angreift. Man braucht nämlich nur den Manostaten auf alle möglichen Druckwerte zwischen etwa 368 mm und 760 mm — entsprechend den Wassersiedepunkten 80 und 100° — zu stellen, um in diesem Intervall aus Siedepunktsbestimmungen die Abhängigkeit des $\ln \frac{P_0}{P}$ von T vollständig zu ermitteln. Benutzt man hierbei Lösungen bis zu recht hohen Konzentrationen (etwa $n = 4$ und grösser), natürlich von Stoffen, die an sich eine grosse Verdünnungswärme bei 90° besitzen, und die ferner gut sieden (Salzlösungen), so wird die Änderung des $\ln \frac{P_0}{P}$ zwischen den beiden Grenztemperaturen trotz ihrer Nähe bis zu einigen Prozenten[1]) gehen,

---

[1]) Genauer gesprochen, nimmt der Wert von $\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{\ln \frac{P_0}{P}}$ für solche Substanzen mit n zu, für die man die Formel:

$$d \ln \frac{P_0}{P} = c_1 . n^2 \qquad (\alpha)$$

ansetzen kann (bezogen auf das feste Intervall dT), also für KCl, KNO_3, $NaCl$ etwa.

die sich sehr genau bestimmen lassen. Dann liesse sich hier für jede innerhalb des untersuchten Intervalles liegende Temperatur die Verdünnungswärme berechnen; denn man bekäme als Ergebnis eine Interpolationsformel für $Q(x_2) - Q(x_1)$ die ebenso wie $\frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}$ natürlich T enthielte.

Das Ergebnis der vorstehenden Arbeit ist folgendes:

Es wurde die Kirchhoffsche Formel für die Verdünnungswärme nach einer neuen Methode zu bestätigen versucht, indem nämlich allein Gefrier- und Siedepunkte konzentrierter Lösungen unter Verzicht auf Dampfdruckmessungen als Grundlage benutzt wurden.

Bei wässerigen Lösungen von KCl und KNO_3, für die sehr genaue und vollständige Daten vorlagen, und deren Verdünnungswärme zwischen 0 und 100° ihr Zeichen nicht zu wechseln scheint, konnte

---

Da nämlich angenähert immer gesetzt werden kann, wie die Erfahrung lehrt:

$$\ln \frac{P_0}{P} = c_2 . n \qquad (\beta)$$

(sogenanntes Wüllnersches Gesetz), so folgt aus (α) und (β) sofort durch Division die gewünschte Beziehung:

$$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{\ln \frac{P_0}{P}} = \frac{c_1}{c_2} \cdot n. \qquad (\gamma)$$

Substanzen, für die hingegen:

$$d \ln \frac{P_0}{P} = c_3 . n \qquad (\delta)$$

gilt, wie Lävulose, sind für obigen Zweck viel weniger brauchbar; denn für sie folgt:

$$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{\ln \frac{P_0}{P}} = \frac{c_3}{c_2} . \qquad (\varepsilon)$$

Für $NaCl$ werde nun kurz Gleichung (γ) auf die im Text geschilderten Verhältnisse übertragen. Für $n = 2$ ist bei diesem Salz, wenn $dT = 100$, nach S. 54:

$$\frac{d \ln \frac{P_0}{P}}{\ln \frac{P_0}{P}} = 7{\cdot}1\,\%;$$

also erhält man für $n = 4$ und $dT = 100$ für die betrachtete Grösse 14·2 %, und für $n = 4$, $dT = 20$, den oben angenommenen Fall, ca. 3 %, eine ziemlich genau beobachtbare Zahl.

dieselbe für die Mitteltemperatur 50° quantitativ in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet werden.

Auch das übrige, doch meist weniger geeignete Material der Litteratur wurde verarbeitet und im einzelnen diskutiert. Es gestattete häufig, wenigstens die qualitative Übereinstimmung zu konstatieren; in einigen Fällen war eine quantitative Vergleichung der berechneten Verdünnungswärmen nur wegen Mangels an gemessenen unmöglich.

Zu dem zur Rechnung nötigen empirischen Material wurde für einige Stoffe (Rohrzucker, Dextrose, Lävulose, Citronensäure, Weinsäure) durch eine grössere Anzahl Siedepunktsbestimmungen beigetragen, die sich bis zu sehr hohen Konzentrationen erstrecken.

Thesen.

1. Bei dem heutigen Stande der Naturwissenschaft ist es unzweckmässig, die Atomhypothese aufzugeben.

2. Obgleich nicht direkt der Prüfung durch das Experiment zugänglich, sind die Differentialgleichungen für die exakte Naturwissenschaft von weit höherer theoretischer Bedeutung als die Integralgleichungen.

3. Die Thatsache, dass die mit dem Beckmannschen Apparat bestimmten Siedepunkte bei allen Zuckerlösungen eine die gewöhnliche bedeutend übersteigende Fehlerhaftigkeit aufweisen, ist wohl auf die grosse Zähigkeit derselben zurückzuführen, die Inhomogenitäten und instabile Zustände ermöglicht.

Lebenslauf.

Ich, Ferencz Jüttner, evang. Konfession, wurde am 28. Februar 1878 zu Berlin als Sohn des Eisenbahntechnikers Fritz Jüttner geboren. Zuerst besuchte ich die Bürgerschule, dann von Ostern 1888 ab das Gymnasium in Stralsund, wohin mein Vater versetzt worden war. Seit 1892, nach der Übersiedelung unserer Familie nach Breslau, war ich Schüler des hiesigen König-Wilhelm-Gymnasiums. Dieses verliess ich Ostern 1897 mit dem Zeugnis der Reife, um mich an der hiesigen Universität den exakten Naturwissenschaften zu widmen. Ich studierte acht Semester lang, bis Ostern 1901, Chemie, Physik und Mathematik. Am 29. Juni 1899 bestand ich das Verbandsexamen, am 26. Juni 1901 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, Seminarien und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Bose, F. Cohn †, Ebbinghaus, Franz, Freudenthal, Heydweiller, Hintze, Küster, Ladenburg, London, O. E. Meyer, Mez, Milch, Rosanes, Rosen, Scholtz, Sturm, von Tessen-Wesierski.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.